
CU04824717





Theorie und Praxis der Gewerbe.

Hand- und Lehrbuch

der

Technologie.

Für Geschäftsmänner zum Selbstunterricht und zum Gebrauche an Universitäten und technischen Lehranstalten.

Von

Dr. Johannes Rudolf Wagner,

Professor der Technologie an der Universität Würzburg.

Zweiter Band.

Mit 219 Holzschnitten.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1859.

Inhalt.

Die Alkalien und Erden und ihre technische Anwendung.

Die Alkalien und Erden und ihre technische Anwendung.

Die Potasche.

§. 1.

Die Potasche (carbonate de potasse, *potash*) ist ein Salzgemenge, dessen Hauptmasse aus kohlensaurem Kali besteht und außerdem noch schwefelsaures Kali und Chlorkalium, Kieselerde und einige Metalloxyde enthält.

Man erhält die Potasche (rohes kohlensaures Kali):

a) aus der Asche der Vegetabilien,

b) als Nebenproduct der Rübenzuckerfabrikation,

c) aus feldspathartigen Mineralien,

d) aus dem Meerwasser.

§. 2.

Fabrikation der Potasche aus der Asche der Vegetabilien.

Das Kali gehört zu den unentbehrlichsten Nahrungsmitteln der Pflanzen und es zeigt im Allgemeinen ein Boden, in welchem es nur spärlich enthalten ist, einen kärglichen Pflanzenwuchs, wo es aber gänzlich fehlt, Unfruchtbarkeit. Die Quellen des Kalis im Boden sind verschiedene Mineralien, so enthält z. B. der Kalifeldspath 12—17 Proc., der Glimmer 7—11 Proc., der Talk 2—3 Proc., der Klingstein (Phonolith) gegen 9 Proc., der Basalt 2 Proc., der Thonschiefer 2—3 Proc, der Lehm und Thon 1,5—4 Proc. Kali. Wie groß die Menge des Kalis in dem Ackerboden ist, ergiebt sich aus folgender Berechnung v. Liebig's:

Eine Fläche von einem hessischen Morgen oder 2500 Quadratmeter (1 bayrisches Tagewerk = 3407 Quadratmeter) enthält bei 20 Zoll Tiefe

aus Feldspath entstanden	1,152,000	Pfd.	Kali
„ Klingstein „	200,000—400,000	„	„
„ Basalt „	47,000—75,000	„	„
„ Thonschiefer „	100,000—200,000	„	„
„ Letten „	87,000—300,000	„	„

Die verschiedenen Pflanzen und Bäume bedürfen verschiedener Quantitäten von Kali zu ihrer vollständigen Entwicklung, so daß eine Pflanzenfamilie auf einem Boden üppig wächst, wo eine andere nicht mehr fortkommt. So gedeihen z. B. Laubhölzer kümmerlich auf Sand- und Kalkboden, in welchem Kali in unzureichender Menge sich findet, üppig dagegen auf einem durch Verwitterung aus Granit, Glimmer 2c. entstandenen Boden. Fichten, die nur sehr geringe Mengen von Kali brauchen, gedeihen noch auf dürrem Sandboden, wo kein Laubholz mehr fortkommt.

Beim Verbrennen der Pflanzen bleibt ein feuerbeständiger Rückstand, ein Gemenge verschiedener unorganischer Salze und meist mit Kohle gemengt, welches man Asche (Holzasche) nennt. Die in der Asche sich findenden Verbindungen sind nicht durchgehends dieselben, welche in den Pflanzen vorkommen; die zum Einäschern erforderliche hohe Temperatur zerstört vorhandene Verbindungen und bildet neue. Das Kali z. B., das in der Asche stets und zum großen Theil als kohlensaures Kali sich findet, war in der Pflanze als pflanzensaures (oxal- oder weinsaures) Kali vorhanden.

§. 3.

Die Quantität und Qualität der Asche ist nicht bei allen Pflanzen gleich; während die am Meeresstrande und im Meere selbst wachsenden Pflanzen vorzugsweise Natron (Soda) enthalten, sind die Binnenpflanzen besonders kalireich; die Aschenmenge ist nicht allein bei den verschiedenen Pflanzen eine verschiedene, sondern es geben auch die verschiedenen Pflanzentheile verschiedene Quantitäten. Die saftreichsten Pflanzen und Pflanzentheile geben im Allgemeinen die meiste Asche, Kräuter größere Mengen als Sträucher, letztere größere Mengen als Bäume, Blätter und Rinde der Bäume mehr als der Stamm. Es ist einleuchtend, daß die Menge der in dem Pflanzensafte enthaltenen auflöslichen unorganischen Bestandtheile, also hauptsächlich die Quantität der Salze der Alkalien in den saftreichsten Pflanzentheilen am größten sein muß. v. Saussure fand in der Eiche in den geschälten Aesten 29 mal, in der Rinde 30 mal, im Baste 36 mal, in den Blättern 36 mal, in dem Splinte aber nur 2 mal mehr Asche als in dem Holze.

Der Aschengehalt beträgt in 100 Theilen:

Eiche	Holz	0,2	v. Saussure.
,,	Aeste	0,4	
,,	Blätter	3,3	
,,	Rinde	6,0	
Rothbuche	Holz	0,38	Hertwig.
,,	Rinde	6,26	

Tanne	Holz	0,23	Hertwig.
,,	Rinde	1,78	
,,	Nadeln	2,31	
Fichte	Holz	1,19	v. Saussure.
,,	Nadeln	2,60	
,,	Nadeln	6,25	Hertwig.
,,	Same	4,98	Fresenius und Will.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Holzasche mag folgendes Beispiel genügen:

G. Heyer und Vonhausen fanden in 100 Th. Asche vom Holz der

	Buche:	Föhre:
Kali	13,17	12,23
Natron	3,09	0,44
Kalk	39,78	50,26
Magnesia	10,08	8,43
Eisenoxyd	0,52	0,61
Manganoxyd	0,92	0,39
Schwefelsäure	0,46	1,07
Chlor	0,07	0,03
Kieselerde	6,26	2,44
Kohlensäure	19,60	19,03
Phosphorsäure	6,05	5,05

Wittstein [1]) erhielt bei der Analyse der Asche einiger Hölzer und Rinden aus dem bayerischen Walde folgende Resultate:

(Siehe Tabelle folgende Seite.)

[1]) Wittstein, Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt 1857. p. 14.

	Birke von gutem Boden.		Birke von herabgekommenem Boden.		Rothtanne.		Weißtanne.	
	Holz.	Rinde.	Holz.	Rinde.	Holz.	Rinde.	Holz.	Rinde.
100 Gewichtstheile der bei 100° getrockneten Substanz lieferten an Asche	0,2930	1,2835	0,3155	1,3770	0,2460	2,8140	0,2773	3,2986
100 Gewichtstheile dieser Asche bestanden aus:								
Kali	9,6370	0,5886	6,4867	5,0544	3,6457	3,5219	22,5529	5,2859
Natron	3,2340	4,7754	4,7029	3,3101	18,9483	2,7591	4,8113	2,4028
Kalk	41,6034	39,4420	40,5312	29,2702	33,5218	41,5123	33,0493	46,0615
Magnesia	5,8999	5,5446	6,3577	6,6351	4,3650	3,1286	6,1686	1,9991
Thonerde [1])	0,0517	0,5467	0,1724	1,5938	0,0532	0,3886	0,1923	0,2629
Manganoxydul	2,8106	6,0687	5,3467	4,8047	2,1344	2,3220	3,2357	1,1786
Eisenoxyd	0,9246	0,7106	0,6468	2,2484	0,6510	0,3795	0,4053	0,5458
Kupferoxyd	—	—	—	—	—	0,2281	—	0,0300
Chlor	0,3865	1,3764	0,6466	0,8687	0,2454	0,1270	0,1913	0,7766
Schwefelsäure	0,4328	0,2394	0,0214	1,6500	2,1344	0,6799	3,7051	1,0338
Phosphorsäure	6,9723	3,8213	4,6397	3,1618	3,5432	1,6959	3,0404	1,6152
Kieselsäure	2,9822	13,6935	2,8888	16,9609	1,4087	10,4204	0,9240	5,5647
Kohlensäure	25,0630	21,1928	27,5591	22,4419	29,3489	32,8367	19,7238	33,2431
Summa	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

[1]) Man nimmt gegenwärtig fast allgemein an, daß die Thonerde nicht von den Pflanzen aufgenommen werde; wo von den Analytikern Thonerde in den Pflanzenaschen gefunden worden ist, fehlt überall der Beweis, daß die untersuchten Vegetabilien rein von mechanisch anhängenden Erdtheilen waren.

§. 4.

Der Werth einer Asche wird hauptsächlich durch ihren Gehalt an kohlensaurem Kali bestimmt. Nachstehende Hölzer und Vegetabilien liefern im Durchschnitt in 1000 Th. folgende Mengen an Potasche:

Nach Vauquelin, Pertuis, Kirwan und v. Saussure:

Fichte	0,45	Gerstenstroh	5,80
Pappel	0,75	Buchenrinde	6,00
Buche	1,45	Farnkraut	6,26
Eiche	1,53	Maisstengel	17,50
Buchsbaum	2,26	Bohnenstengel	20,0
Weide	2,85	Sonnenblumenstengel	20,0
Rüster	3,90	Brennnesseln	25,03
Weizenstroh	3,90	Wickenkraut	27,50
Rinde von Eichenästen	4,20	Disteln	35,37
Disteln	5,00	Trockne Weizenstengel vor der Blüthe	47,0
Wollgras	5,00	Wermuthkraut	73,0
Binse	5,08	Erdrauchkraut	79,0
Weinrebe	5,50		

Nach Höß geben 1000 Theile

	Asche.	Potasche.		Asche.	Potasche.
Fichtenholz	3,40	0,45	Weidenholz	28,0	2,85
Buchenholz	5,8	1,27	Weinreben	34,0	5,50
Eschenholz	12,2	0,74	Farnkraut	36,4	4,25
Eichenholz	13,5	1,50	Wermuth	97,4	73,00
Ulmenholz	25,5	3,90	Erdrauch	219,0	79,90

Abbene und Blengini erhielten aus 1000 Theilen

	Asche.	Potasche.		Asche.	Potasche.
Georginen mit Blüthen und Blättern	79,92	19,98	Acacienzweige	24,59	2,56
Georginenstengel nach dem Blühen	44,57	3,60	Traubenstiele	88,88	41,66
Knollen der Dahlia	99,16	13,44	Weinreben	46,66	12,73
Platanzweige	23,05	2,56	Weintrester	72,91	14,88
			Weintraubenstiele	,,	39,81
			Weinbeerkerne	,,	9,5

§. 5.

Man hat für die Darstellung von Potasche den Anbau gewisser Pflanzen, so z. B. des Wermuths und der Brennnesseln, empfohlen. Nach

den Erfahrungen von Hermbstädt[1]) gewinnt man von der Fläche eines Magdeburger Morgens, welcher mit Wermuth bepflanzt ist, in einem Sommer, durch einen dreimaligen Schnitt, 20,000 Pfund trocknes Kraut und Stengel. Diese geben nach dem Verbrennen 2364 Pfund Asche und diese wieder 936,6 Pfd. Potasche. Boichoz[2]) empfiehlt den Rainfarn (Tanacetum vulgare) zur Fabrikation der Potasche und giebt an, daß eine Hectare 1250 Pfd. Potasche liefere. Zieht man in Betracht, daß das Kali der Pflanzen lediglich aus dem Boden stammt, so ist es klar, daß der Boden, auf dem man Jahr aus Jahr ein Wermuth oder Rainfarn baut, sehr bald des Kalis beraubt und völlig unfruchtbar sein wird, denn die Quantität Kali, welche die genannten Pflanzen dem Boden entnehmen, ist weit größer als die Kalimenge, welche durch fortschreitende Verwitterung der im Boden enthaltenen Kalimineralien alljährlich frei wird. Ein Grundbesitzer bei Göttingen bebaute sein Land zum Zwecke der Potaschenbereitung mit Wermuth: die nächste Folge davon war die gänzliche Unfruchtbarkeit seiner Felder für Cerealien. Um den Boden nicht zu erschöpfen, dürfen daher zur Fabrikation der Potasche nur solche Pflanzen benutzt werden, welche demselben nicht mehr Kali entziehen, als durch den Verwitterungsproceß darin aus den Gesteinen frei wird. Dies ist der Fall mit den Forstbäumen, deren Asche vorzugsweise als Material zur Darstellung der Potasche angewendet wird. In wenig bevölkerten und holzreichen Gegenden Rußlands, Nordamerikas und anderer Länder, in welchen das Holz zum Theil als Brenn- und Baumaterial in niedrigem Preise steht, verbrennt man häufig die Bäume behufs der Potaschenbereitung; in anderen Gegenden benutzt man nur die Zweige und Abfälle der Stämme, Sträucher u. dergl. zur Darstellung der Potasche. Im mittägigen Frankreich stellt man die Potasche durch Verbrennen der Weinhefe und Trestern, dann auch durch Verbrennen der Indigpflanze, nach Abscheidung des Indigfarbstoffs, dar.

Fresenius[3]) machte in neuerer Zeit den gewiß beachtenswerthen Vorschlag, die Wucherblume (Chrysanthemum segetum), welche in einigen Gegenden, z. B. auf dem Westerwalde, massenhaft vorkommt, zur Potaschenfabrikation zu verwenden. Nach einer Analyse von Franz Bangert lieferte die bei 100° getrocknete Pflanze 8,52 Procent Asche, letztere enthielt 63,31 Procent in Wasser lösliche Theile und darunter 24,86 Procent Kali.

---

[1]) Hermbstädt, Grundriß der Technologie Bd. II. p. 251.
[2]) Boichoz, Dingler's polytechn. Journ. XLVIII. p. 381.
[3]) Fresenius, Journal für prakt. Chemie LXX. p. 85.

Nach einer früheren Untersuchung C. Sprengel's[1]) gaben 100 Th. bei 25° getrockneter Wucherblumen 5,854 Th. einer Asche, welche 29,8 Proc. Kali enthielt.

§. 6.

Die Gewinnung der Potasche aus der Asche der Vegetabilien zerfällt in drei Hauptoperationen, nämlich

a) in das Auslaugen der Asche;
b) in das Versieden der Rohlauge;
c) in das Glühen oder Calciniren der rohen Potasche.

In Bezug auf die Verbrennungsmethode der zur Potaschenbereitung verwendeten Vegetabilien ist ohne Zweifel derjenigen der Vorzug zu geben, bei welcher dafür gesorgt ist, daß die Verbrennung nur langsam erfolgt, da bei zu lebhaftem Luftzug und zu starkem Feuer ein Theil der Asche mechanisch mit fortgerissen, ein anderer Theil durch Reduction der Alkalien zu Metallen verflüchtigt wird; keine unverbrannte Kohlentheilchen zurückbleiben und der Asche keine Kalisalze entzogen werden können, welches letztere leicht geschieht, wenn die Asche auf feuchtem Erdboden dargestellt wurde. Die im Walde durch Niederbrennen von Bäumen und Sträuchern erhaltene Asche heißt Waldasche, die als Nebenproduct in den Feuerungsanlagen gewonnene Ofen- oder Herdasche führt dagegen den Namen Brennasche.

Die Brennasche kann verfälscht sein mit schon ausgelaugter Asche (Bückelasche), sie kann außerdem Torfasche, Braunkohlen- und Steinkohlenasche enthalten. Der Fabrikant beurtheilt gewöhnlich den Werth der Asche nach dem Ansehen und nach dem Geschmacke. Annähernd kann man die Asche auf ihren Gehalt an löslichen Salzen auf die Weise prüfen, daß man eine bestimmte Menge davon mit einer gewogenen Menge siedendem Wasser auslaugt und dessen specifisches Gewicht nach dem Auslaugen mit Hülfe eines Aräometers ermittelt. Je höher das specifische Gewicht der Lauge sich zeigt, desto größer wird im Allgemeinen der Gehalt der Asche an auflöslichen Salzen sein.

In früheren Zeiten wurde die Waldasche von besonderen Arbeitern, den Aescherern oder Aschenschwelern, meist im Walde selbst mit Wasser oder mit Aschenlauge zu einem Teig geknetet, getrocknet, calcinirt und in diesem Zustande an die Potaschensieder abgegeben, die sie dann weiter reinigten. Von dieser Art ist der Okras oder Ochras, ein Mittelding zwischen roher

[1]) C. Sprengel, Journal für techn. und ökonom. Chemie VIII. p. 220.



Asche und Potasche, das in Ostpreußen in der Umgegend von Danzig und in Schweden bereitet wird.

§. 7.

Das Auslaugen der Asche bezweckt die Trennung der löslichen Salze der Holzasche von den im Wasser unlöslichen. Es geschieht in Holzbottichen von der Gestalt eines umgekehrten abgeschnittenen Kegels, in welchen sich über dem eigentlichen Boden ein zweiter durchlöcherter befindet, der auf einem hölzernen Kreuze ruht und mit Stroh bedeckt ist. Diese Auslaugebottiche, Aescher genannt, ruhen neben einander auf einem Gerüste, jeder ist am unteren Theile mit einem Zapfen versehen, um die Lauge ableiten zu können. Unter jedem Aescher befindet sich ein zum Theil in die Erde gegrabenes Gefäß (ein Sumpf), das zum Aufnehmen der Rohlauge aus dem Aescher dient. Die auszulaugende, durch Sieben von einem großen Theile der Kohlepartikelchen befreite Asche wird in einem besonderen Kasten, dem Netzkasten, mit kaltem Wässer benetzt, mit Schaufeln durch einander gearbeitet und 24 Stunden ruhig liegen gelassen. Dieses Benetzen und Liegenlassen im benetzten Zustande hat zum Zweck, nicht nur das spätere Auslaugen zu erleichtern, sondern auch die Menge der Potasche dadurch zu erhöhen, daß während des Liegenlassens das in der rohen Asche vorhandene kieselsaure Kali durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Kali und Kieselsäure zersetzt wird. Ist die Asche hinreichend mit Wasser imprägnirt, so beschickt man die Aescher damit und stampft die Asche darin fest. Nachdem die obere Fläche geebnet ist, wird kaltes Wasser aufgegossen, bis die Lauge am Zapfenloche auszufließen anfängt. Die zuerst in den Sumpf abfließende Lauge enthält gewöhnlich gegen 30 Proc. lösliche Salze. Wenn der Gehalt nur noch 10 Proc. beträgt, setzt man das Auslaugen mit heißem Wasser fort, so lange als noch etwas gelöst wird. Die schwachen Laugen läßt man durch neue Aescher gehen, um alle Lauge auf einen Salzgehalt von 20 — 25 Proc. zu bringen. Obgleich durch das spätere Auslaugen mit heißem Wasser auch das schwefelsaure Kali der Asche aufgelöst und der Potasche einverleibt wird, so zieht man doch dieses Verfahren vor, weil man dadurch das Gewicht des Productes vermehrt und ja auch zu gewissen Zwecken der Kaligehalt des schwefelsauren Kalis mitwirkt.

Der nach dem Auslaugen in dem Aescher bleibende Rückstand (Seifensiederasche, charrée, cendres lessivées) kann auf verschiedene Weise benutzt werden. E. Wolff fand in einem solchen Rückstande, welcher schon ein Jahr mit der Atmosphäre in Berührung gewesen war, folgende Zusammensetzung:

Kohlensauren Kalk	41,55
Phosphorsauren Kalk	11,30
Auflösliche Kieselerde	3,25
Magnesia	2,55
Kali	0,74
Sand und Thon	36,16
Organische Substanz	4,61
	100,16

In Folge des Gehaltes an phosphorsaurem Kalk ist deshalb dieser Rückstand als Düngmittel von Werth. Man verwendet ihn ferner zur Fabrikation von grünem Bouteillenglas, so wie in den Salpetersiedereien zum Bau der Salpeterhaufen.

§. 8.

Das Abdampfen der Lauge. Die durch Auslaugen der Holzasche gewonnene Lauge ist dunkelbraun gefärbt, indem das kohlensaure Kali aus den nur unvollständig verkohlten Holzstückchen Humussubstanz mit brauner Farbe auflöst. Das Abdampfen oder Versieden der Lauge geschieht in flachen eisernen Pfannen oder Kesseln unter fortwährendem Zusatz von frischer Lauge, bis eine herausgenommene Probe der Lauge (die gare Lauge) krystallinisch erstarrt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so mäßigt man das Feuer; es scheidet sich an den Wandungen der Pfanne eine Salzkruste ab, welche sich vergrößert, bis endlich alle Lauge in eine trockne Salzmasse verwandelt ist, welche man nach dem Erkalten mit Hülfe von Hammer und Meißel aus der Pfanne schlägt. Die so erhaltene Potasche heißt rohe Potasche oder Fluß (salin, *black salt*) oder ausgeschlagene Potasche; sie erscheint als eine dunkelbraun gefärbte Masse und enthält gegen 6 Proc. Wasser..

Die genannte Methode des Abdampfens ist mit dem Uebelstand behaftet, daß der Boden der Pfanne oder des gußeisernen Kessels, in welchem das Versieden vor sich geht, in dem Grade, als er sich mit einer stärkeren Salzrinde überzieht, stärker erhitzt wird, als der obere Theil, wodurch sehr leicht ein Durchbrennen oder ein Zerspringen desselben herbeigeführt wird; bei dem Ausschlagen der Salzmasse kann ferner leicht eine Beschädigung der Pfanne stattfinden. Man wendet deshalb auch folgende Methode der Eindampfung an: Man versiedet die Lauge in dem Kessel unter fortwährendem Zufluß von neuer Lauge, bis Salz sich abzuscheiden beginnt; hierauf hemmt man den Zufluß frischer Lauge und bringt den Inhalt des Kessels unter fortwährendem Umrühren mit eisernen Rührhaken zur Trockne. Dieses Rühren beschleunigt das Trocknen und verhindert das Ansetzen der Potasche an die Wände des Abdampfgefäßes. Die Potasche bleibt als braunes Pulver

zurück, welches gegen 12 Proc. Wasser enthält. Die so erhaltene Potasche heißt zum Unterschiede von der ausgeschlagenen ausgerührte Potasche.

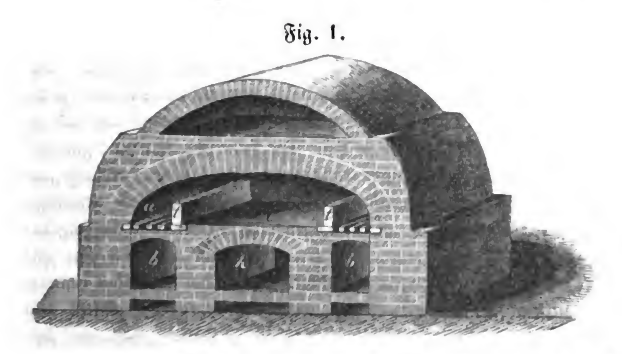
In Rußland auf den großen Landgütern in der Nähe von Kiew wendet man folgendes Verfahren zur Gewinnung der Potasche an: Als Rohmaterial benutzt man zum kleinern Theil die Asche, welche bei gewissen technisch-landwirthschaftlichen Gewerben — der Branntweinbrennerei und Bierbrauerei — auf den Landgütern gewonnen wird; zum größten Theile wird die Asche aber von den Landleuten geliefert, welche verpflichtet sind, dem Gutsherrn ein bestimmtes Quantum an Asche abzuliefern. Die Asche wird durch Verbrennen von Steppenpflanzen im Frühjahr und Herbst dargestellt und Ende Mai verarbeitet. Die Asche wird in Fässern mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lauge in kupfernen Kesseln von 8—10 Fuß Durchmesser und 2—3 Fuß Tiefe abgedampft. Die Feuerung geschieht mit Stroh. Wenn die Lauge die gehörige Concentration erreicht hat, bringt man sie in hölzerne Bottiche und läßt sie darin stehen. Es krystallisirt unreines kohlensaures Kali aus der Flüssigkeit heraus, welches in einer Art Backofen calcinirt wird.

In einigen Potaschefabriken trennt man das in der Lauge enthaltene schwefelsaure Kali zum größten Theile von der Potasche, indem man die bis zu einer gewissen Consistenz eingedampfte Lauge, bei welcher jedoch noch kein kohlensaures Kali krystallinisch sich ausscheiden kann, in hölzernen Bottichen unter öfterem Umrühren erkalten läßt. Es scheidet sich dadurch der größte Theil des schwefelsauren Kalis krystallinisch aus. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgezapft und zur Trockne verdampft. Häufig wird jedoch die Potasche erst bei ihrer Verwendung von dem schwefelsauren Kali befreit, so z. B. in den Blutlaugensalzfabriken (vergl. Bd. I. p. 447). Das ausgeschiedene schwefelsaure Kali wird zur Darstellung von Kalialaun oder zur Glasfabrikation verwendet.

§. 9.

Das Calciniren der rohen Potasche bezweckt die vollständige Entwässerung und die Zerstörung der färbenden organischen Substanzen. Früher nahm man das Calciniren in eisernen Töpfen (Potten, daher der Name Pott-Asche oder Potasche) vor, gegenwärtig geschieht es allgemein in besonderen Calciniröfen (Fig. 1), die sich von anderen Flammenöfen durch die doppelte Feuerung unterscheiden. a, a sind die Roste, b, b die Aschenfälle, t, t die beiden Feuerbrücken, die in der Regel aus Eisenplatten gebildet sind. Zwischen den beiden Feuerbrücken liegt der 3 — 4 Fuß breite Arbeitsraum (Calcinirherd) c. Der Raum h dient nur, um Mauerwerk zu sparen. Das Gewölbe e ist nicht wesentlich.

Fig. 1.



Das Heizen des Calcinirofens erfordert viel Brennmaterial; es ist deshalb in den Potaschesiedereien die Einrichtung getroffen, daß das Calciniren dann erst seinen Anfang nimmt, wenn eine recht große Menge roher Potasche vorräthig ist und man also eine Zeit lang fortcalciniren kann. Zuerst wärmt man den Ofen gehörig aus, welches 5—6 Stunden Zeit erfordert. Hierbei muß man mäßig zu feuern anfangen und es ist der Ofen ausgeheizt genug, wenn man im Gewölbe des Ofens keine dunkle Flecken mehr wahrnimmt; bei diesem Zustande des Ofens können die beim Verbrennen des Holzes sich bildenden Wasserdämpfe im Innern des Ofens sich nicht mehr verdichten. Ist der Ofen gehörig ausgewärmt, so wird der Anfang mit dem Eintragen der in Stücke von der Größe eines Hühnereies zerschlagenen Potasche gemacht. Bei einem Ofen, welcher 3 Ctr. rohe Potasche faßt, geschieht dies auf folgende Weise: Man theilt zuerst einen Centner in drei gleiche Theile, trägt hiervon das Drittel mit eisernen Schaufeln fast ganz vorn in den Ofen und legt die eingetragene Potasche so, daß sie eine quer über den Herd laufende Lage bildet und daß, wenn die beiden anderen Drittel auf dieselbe Weise eingetragen werden, nur erst das vorderste Drittel der Herdfläche mit Potasche bedeckt ist. Nach einigen Minuten trägt man das zweite und wieder nach einigen Minuten das dritte Drittel des eingetheilten Centners der rohen Potasche ein. Ist nun auf diese Weise das vorderste Drittel der Herdfläche mit Potasche überlegt worden, so wird auf dieselbe Weise auch der zweite und dritte Centner Potasche eingetragen und also der ganze Herd gleich dick mit Potasche belegt. Unter fortgesetztem mäßigem Heizen fängt die Potasche an zu schäumen und es entweicht das in ihr enthaltene Wasser. Durch Umrühren mit eisernen Haken sucht man das Festbacken der Potasche

an der Herdsohle zu verhindern und die Entwässerung zu befördern. Nach etwa einer Stunde ist die Potasche entwässert, sie fängt in dieser Zeit Feuer, wird anfangs durch Verkohlung der organischen Substanzen schwarz, sehr bald aber durch Verbrennung der kohligen Theile heller und heller, bis ihre Oberfläche weißglänzend wird. Sie wird nun mit der Schaufel gewendet, der vordere Theil in den Hintergrund des Ofens gebracht und der hintere Theil nach dem vorderen Raume hin. Die Hitze ist genau zu reguliren, um die Einwirkung des kohlensauren Kalis auf die Silicate der Herdsohle und das Schmelzen der Potasche zu verhüten. Das Calciniren und das zeitweilige Umrühren wird fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe auch im Innern keine schwarzen Punkte mehr zeigt. Die fertige Potasche wird mit einer eisernen Krücke aus dem Ofen ausgezogen und auf einem vor demselben befindlichen, mit Backsteinen gepflasterten Platze, dem Kühlherde, erkalten gelassen. Nach dem Erkalten wird die Potasche sogleich in Fässer geschlagen, die, da die Potasche leicht Feuchtigkeit anzieht, möglichst dicht sein müssen.

Nach Adam braucht man zur Calcination von 3 Centnern roher Potasche 5—6 Stunden Zeit; benutzt man als Feuerungsmaterial dürres Fichtenholz, so braucht man zur Calcination von 12 Centnern roher Potasche in 4 Einsätzen 1 bayerische Klafter. Der Gewichtsverlust, welchen die rohe Potasche erleidet, beträgt je nach ihrer Qualität 8—18 Proc.

§. 10.

Die calcinirte Potasche ist theils weiß, theils perlgrau, gelblich, röthlich oder bläulich. Die röthliche Färbung rührt her von Eisenoxyd, die bläuliche von kleinen Mengen mangansauren Kalis; sie erscheint als eine harte, aber leichte, poröse und nicht krystallinische Salzmasse, die sich niemals vollständig in Wasser löst. Einige Potaschesorten fand man bei der Analyse in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

	russische	amerikanische	toscanische		illyrische
kohlensaurem Kali	69,61	71,38	74,10		78,75
kohlensaurem Natron	3,09	2,31	3,00	kohlens. u. schwefels. Natron	12,50
schwefelsaurem Kali	14,11	14,38	13,47		
Chlorkalium	2,09	3,64	0,95		
Wasser	8,82	4,56	7,28		
Unlöslichem	2,28	2,73	1,20		8,75

Das Unlösliche besteht aus Kieselsäure, Sand, Kohle, Thonerde, kieselsaurem und phosphorsaurem Kalk und Magnesia, Eisen- und Manganoxyd.

Will und Fresenius fanden in 100 Theilen käuflicher Potasche an kohlensaurem Kali

böhmische Potasche		86	Proc.
illyrische „	erste Sorte	89,1	„
illyrische „	zweite Sorte	82,2	„
sächsische „		55,9	„
Heidelberger „		67,3	„

Hermann fand in der Kasaner Potasche:

in dem löslichen Theile		in dem unlöslichen Theile	
Kohlensäure	27,790	Kalk	0,054
Kali	47,455	Thonerde	0,012
Natron	2,730	Mangansäure	0,013
Schwefelsaures Kali	17,062	Kieselerde	0,132
Chlorkalium	3,965		0,211
Bromkalium	Spur		99,789
Phosphorsaures Kali	0,443		
Kieselerde	0,344		100,000
	99,789		

§. 11.

In Burgund fabricirt man aus der Weinhefe (lie de vin) Potasche, welche Drusenasche, Färberasche oder Weinhefenasche (cendres gravelées) genannt wird. Es wird die Weinhefe in Säcke gebracht und durch Pressen in Kuchen oder Brote verwandelt, dann an der Luft und an der Sonne getrocknet und zuletzt verbrannt. Man gewinnt 16 Proc. Potasche.

Der Name Waidasche, womit man zuweilen die Drusenasche bezeichnet, rührt keineswegs davon her, daß man Waid zu ihrer Darstellung benutzt habe, sondern weil die Blaufärber, ehemals wie noch heutzutage, einer guten Potasche bedurften, daher der Name Waidasche benutzt wurde, um eine geringere Potasche unter dieser Benennung an den Mann zu bringen.

§. 12.

Potasche als Nebenproduct der Rübenzuckerfabrikation.

Die Potaschefabrikation aus Runkelrübensyrup bildet in der neueren Zeit einen nicht unbedeutenden Industriezweig. Die Potasche wird hier zugleich mit dem Alkohol gewonnen. Es ist hier nicht der Ort, die Darstellung des Weingeistes aus der Rübenmelasse zu erörtern, es sei nur gesagt, daß die Melasse mit der gehörigen Menge Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt wird, bevor man ihr die Bierhefe zusetzt, um sie in großen Bottichen bei 20° gähren zu lassen. Die ge-

gohrene Flüssigkeit wird destillirt; der Rückstand in der Destillirblase enthält natürlich alle Salze, welche in der Melasse, und den größten Theil der löslichen Mineralbestandtheile, welche in der Rübe enthalten waren.

In der Runkelrübenasche waltet in der Regel das Kali, in seltenen Fällen das Natron vor, wie aus den folgenden beiden Analysen von Boussingault hervorgeht:

	Runkelrübenasche	
	kalireiche	natronreiche
Kali	48,9	30,1
Natron	7,6	34,2
Kalk	8,8	3,1
Magnesia	5,5	3,2
Chlor	6,5	18,5
Schwefelsäure	2,0	3,8
Phosphorsäure	7,6	3,5
Kieselsäure	10,0	3,0

Die in der Blase zurückbleibende Flüssigkeit enthält Kali und Natron, zum Theil an organische Säuren gebunden; sie wird in einem System von Pfannen auf ähnliche Weise wie die Sodalauge in den Sodafabriken abgedampft, bis sie 26° B. zeigt, und ruhig stehen gelassen, damit der Gyps sich abscheide. Die von dem Gyps abgegossene Flüssigkeit wird in einem Flammenofen zur Trockne gebracht und geglüht, die organischen Bestandtheile der Lauge werden zerstört und man erhält eine poröse, grauweiße Masse, welche Salin genannt wird und nach Ducastel[1]) in 100 Th. enthielt:

kohlensaures Kali	31,68
Chlorkalium	12,28
schwefelsaures Kali	1,33
kohlensaures Natron	1,76
Kohle und Kieselerde	7,75
kohlensauren Kalk	16,15
Eisenoxyd und Thonerde	7,35
kohlensaure Magnesia	2,13
Schwefelcalcium	7,12
Wasser	10,68

Man reinigt die Masse in der Weise, daß man sie mit Wasser auslaugt und die Lauge in Pfannen aus Eisenblech zur Trockne verdampft. Man

[1]) Ducastel, Wagner's Jahresbericht 1856. p. 84.

gewinnt dadurch 45—60 Proc. vom Gewicht der Masse an Potasche, welche nach Ducastel in 100 Th. enthielt:

Kohlensaures Kali	67,20
Chlorkalium	26,09
Schwefelsaures Kali	2,91
Kohlensaures Natron	3,80

§. 13.

In anderen Fabriken findet eine vollständigere Reinigung statt, indem man aus der Lauge durch successives Eindampfen und Absetzenlassen schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kohlensaures Kali und kohlensaures Natron gewinnt. Zu diesem Zwecke werden die Laugen sogleich bis auf 40° B. eingesotten, wobei das schwefelsaure Kali sich abscheidet; beim Erkalten in den Krystallisirgefäßen krystallisirt das Chlorkalium heraus. Aus der von dem Chlorkalium abgegossenen und bis auf 50° B. eingedampften Mutterlauge krystallisirt nach Verlauf von 2—3 Tagen ein Doppelsalz von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron ($KO, CO_2 + NaO, CO_2 + 24 HO$) heraus. Die Mutterlauge von diesem Salz wird zur Trockniß eingedampft und der Rückstand geglüht; er wird als gewöhnliche Potasche in den Handel gebracht. Das Doppelsalz wird umkrystallisirt, wobei sich ein Doppelsalz, welches weniger kohlensaures Kali enthält, bildet. Man läßt letzteres in einem Kessel in seinem Krystallwasser schmelzen, wobei sich kohlensaures Natron mit 1 Aequivalent Wasser ($NaO, CO_2 + HO$) absetzt, und das Uebrige reich an kohlensaurem Kali zurückbleibt; es wird eingedampft und der Rückstand als Potasche verwendet. Das niedergefallene kohlensaure Natron wird getrocknet und dann in den Handel gebracht. Das schwefelsaure Kali und das Chlorkalium werden beide in der Alaunfabrikation benutzt.

1000 Kilogr. Rübenmelasse geben außer Alkohol
100—110 Kilogr. kohlensaures Kali
30— 40 „ Chlorkalium und schwefelsaures Kali.

Die Fabrikation der Potasche aus Rübenmelasse wird in Frankreich seit länger als 20 Jahren betrieben[1]), auch in Deutschland seit einer Reihe von Jahren ausgeübt. Die große Rübenzuckerfabrik zu Waghäusel in Baden sendet eine Potasche aus Rübenmelasse (gegen 6000 Ctr. jährlich) in den Handel, die sich durch verhältnißmäßig große Reinheit und Weiße auszeichnet. Daß es rationeller sein würde, die Mineralbestandtheile der Melasse als

[1]) Dubrunfault (1836). Dingl. polytechn. Journal LXII. p. 490.

Mineraldünger den Rübenfeldern zurückzuerstatten, als sie in den Handel zu bringen, liegt auf der Hand. Eine gänzliche Unfruchtbarkeit der Felder für Rüben muß die natürliche Folge eines derartigen Systemes sein.

Die Potasche aus Rübenmelasse (von Waghäusel) enthält nach

	Keller	van Groningen
Kohlensaures Kali	88,730	94,392
Kohlensaures Natron	6,448	Spur
Schwefelsaures Kali	2,270	0,282
Chlorkalium	1,008	2,409
Jodkalium	0,026	0,111
Wasser	1,394	1,764
Unlösliches	0,124	—

§. 14.
Potasche aus feldspathartigen Mineralien.

Die Fabrikation von Potasche aus Granit, Gneis und anderen feldspathhaltigen Gesteinen (vergl. §. 1), welche Kali an Kieselsäure gebunden enthalten, war wiederholt das Bestreben der Techniker, ohne daß es bis jetzt gelungen wäre, die Aufgabe in der Art zu lösen, daß die Benutzung von Vegetabilien in der Potaschenbereitung umgangen werden könnte. C. Sprengel[1]) stellte bereits im Jahre 1830 eine Reihe von Versuchen an, um aus den genannten Gesteinen zuerst Alaun und dann Potasche darzustellen. Das Verfahren, welches er besonders zweckmäßig fand, war folgendes: Die Gesteine wurden in ein feines Pulver verwandelt, das Pulver wurde geschlämmt und das Geschlämmte mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Consistenz eines dünnen Breies vermischt und das Gemisch zwei Monate lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Gemenge mit vielem Wasser verdünnt, umgerührt und der Klärung überlassen. Aus der abgegossenen klaren Lauge schied sich beim freiwilligen Verdunsten in flachen Gefäßen Alaun in der Regel so rein aus, daß ein Umkrystallisiren überflüssig erschien. Sprengel ist der Ansicht, daß dort, wo kalireiche Steine sich finden und der Preis der Schwefelsäure kein zu hoher ist, die Alaunfabrikation auf diese Weise wird mit Vortheil betrieben werden können.

Turner in Newcastle schmilzt fein gemahlenen Feldspath mit neutralem schwefelsaurem Kali zusammen und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, wobei sich eine Lösung von Wasserglas bildet und ein Silicat von

[1]) C. Sprengel (1830), Journal für techn. und ökonom. Chemie VIII. p. 220.

Thonerde und Kali zurückbleibt, welches durch Schwefelsäure in Alaun und Kieselerde zersetzt wird. Die Auflösung des Wasserglases wird durch Filtriren über Aetzkalk in Aetzkali und kieselsauren Kalk verwandelt. Muspratt zersetzt den Feldspath durch Glühen von Flußspath und Schwefelsäure; es bildet sich zuerst Fluorwasserstoffsäure, welche sofort die Silicate zersetzt und als Kieselfluorwasserstoffsäure entweicht. Die Schwefelsäure des entstandenen schwefelsauren Kalkes wird auf Thonerde und Kali übertragen.

§. 15.

Wenn nach vorstehendem Verfahren aus den feldspathhaltigen Gesteinen nicht sowol kohlensaures Kali (Potasche) als vielmehr schwefelsaures Kali, behufs der Alaunfabrikation, dargestellt wird, welches, um in kohlensaures Kali übergeführt zu werden, noch langwierige Operationen (Reduction zu Schwefelkalium und Glühen des letzteren mit kohlensaurem Kalk oder auch Behandlung des schwefelsauren Kalis mit kohlensaurem Baryt und kaltem Wasser) durchzumachen hat, so bezweckt das neuerdings von E. Meyer[1]) vorgeschlagene Verfahren eine directe Ueberführung des Kalis im Feldspath in Potasche. Meyer benutzte die Beobachtung von N. v. Fuchs, daß Feldspathpulver nach dem Glühen mit Kalk an Wasser Kali abgebe, um darauf eine Methode der Potaschengewinnung zu gründen. Behandelt man nämlich den durch Glühen mit Kalk aufgeschlossenen Feldspath unter einem Druck von 7—8 Atmosphären, so findet man nach kurzem Kochen die wässerige Lösung so stark alkalisch, daß sie kein Kalkhydrat mehr gelöst enthält. Es wurde dieser Proceß mit einem fein gepulverten Feldspath, welcher 13,56 Proc. Kali und 0,36 Proc. Natron enthielt, ausgeführt und auf diese Weise 9—11 Proc. Alkalien erhalten. Als das beste Verhältniß der anzuwendenden Materialien erwiesen sich auf 1 Aequival. Feldspath 14 bis 19 Aequiv. Kalk oder in Gewichtstheilen auf 100 Th. Feldspath 139—188 Th. Kalk. Den Kalk wendet man als Hydrat oder in Gestalt von Kreide an. Die alkalische Lauge, welche kaustisches Kali und Natron enthält, wird entweder als solche verwerthet oder durch Darüberleiten der Feuerluft mit Kohlensäure gesättigt, wodurch zugleich das Abdampfen beschleunigt wird. Beim nachherigen Erkalten krystallisirt das kohlensaure Natron heraus, während das leichter lösliche kohlensaure Kali durch Calciniren gewonnen wird. Die hierdurch erzielte Potasche ist fast chemisch rein und jeder anderen aus Pflanzenaschen erhaltenen vorzuziehen.

---

[1]) E. Meyer (1857), Dingl. polytechn. Journal CXLIII. p. 274.

Die im Wasser unlösliche, zurückbleibende Masse eignet sich zur Darstellung von Portland-Cement.

§. 16.
Potasche aus dem Meerwasser.

Das Meerwasser enthält durchschnittlich 1,35 pro Mille Chlorkalium. Seit etwa zehn Jahren hat man in Südfrankreich angefangen, aus der bei der Darstellung des Seesalzes und des schwefelsauren Natrons aus dem Meerwasser abfallenden Mutterlauge das Kali zu gewinnen. Es krystallisirt nämlich aus der Mutterlauge ein Doppelsalz aus Chlorkalium und Chlormagnesium heraus, welches beim Wiederauflösen in Wasser zerfällt, so daß beim Abdampfen nur das Chlorkalium herauskrystallisirt. Bringt man darauf die Mutterlauge zur Trockne, so erhält man Chlormagnesium, aus welchem durch Erhitzen, unter Zutritt von Wasserdämpfen, Salzsäure und Magnesia dargestellt werden kann. Das Chlorkalium wird entweder als solches verwerthet oder für die meisten Zwecke in schwefelsaures Kali, letzteres in kohlensaures Kali nach einer Methode umgewandelt, welche im Princip dem Leblanc'schen Verfahren der Sodagewinnung aus dem Kochsalz gleich ist. Die hohe Bedeutung der Darstellung der Potasche aus dem Meerwasser, einer unversiegbaren, bisher unbeachtet gebliebene Quelle, ist nicht zu verkennen. Der Ackerbau, aber auch die Glasfabrikation und andere Gewerbszweige würden von wohlfeilerem Kali wesentlichen Nutzen zu ziehen vermögen, da das Kali, wenn auch in vielen Fällen mit Erfolg durch Natron ersetzbar, doch zu gewissen Verwendungen, wie zur Fabrikation des böhmischen Glases, des Salpeters, des Schießpulvers, des Kalialauns, des Blutlaugensalzes, der weichen Seifen, gewisser chemischer Präparate 2c., nicht entbehrt werden kann [1]).

Auch aus den auf den Salinen abfallenden Mutterlaugen gewinnt man die Kalisalze nach einem dem vorstehend beschriebenen ähnlichen Verfahren.

§. 17.
Aetzkalilauge.

Die Anwendung der Potasche beruht auf ihrem Gehalt an Kali, die Kohlensäure kommt nur insofern in Betracht, als sie der Anwendung der Potasche in gewissen Fällen hinderlich ist und abgeschieden werden muß. Zur Bereitung der Aetzkalilauge (Seifensiederlauge, Lessive caustique,

[1]) Londoner Ausstellungs-Bericht, Berlin 1852. Bd. I. p. 282.

caustic ley) wendet man eine Lösung von 1 Th. Potasche in 10 Th. Wasser an von etwa 1,098 spec. Gew. Man erhitzt diese Lösung in einem blanken eisernen Kessel mit flachem Boden zum Sieden und setzt so lange mit Wasser zu einem dünnen Brei gelöschten Kalk zu, bis eine filtrirte Probe Kalkwasser nicht mehr trübt. Bei der angegebenen Verdünnung der Lauge entzieht der Aetzkalk dem kohlensauren Kali die Kohlensäure und bildet damit einen sich leicht absetzenden Niederschlag von kohlensaurem Kalk, von welchem die klare Flüssigkeit durch Decantiren getrennt wird. Dampft man die Kalilösung bis zu einem gewissen Grade ab, so erhält man die Seifensiederlauge; wird sie bis zur Trockniß verdampft, so bleibt eine weiße Masse, Aetzkali (Kalihydrat, KO, HO) zurück, welche geschmolzen und in Form von Stängelchen gebracht, in der Chirurgie als Aetzmittel (Aetzstein, Lapis causticus, Kali causticum fusum, pierre à cautère) Anwendung findet.

Die Angaben über den Gehalt einer Kalilauge an Aetzkali (KO, HO) sind nicht übereinstimmend; nach Dalton und C. Mehrens entspricht:

Spec. Gewicht.	Kaliprocente.	Spec. Gewicht.	Kaliprocente.
1,68	51,2	1,32	26,3
1,60	46,7	1,28	23,4
1,52	42,9	1,23	19,5
1,47	39,6	1,19	16,2
1,44	36,8	1,15	13,0
1,42	34,4	1,11	9,5
1,39	32,4	1,06	4,7
1,36	29,4		

nach Richter:

Spec. Gewicht.	Kaliprocente.	Spec. Gewicht.	Kaliprocente.
1,58	53,06	1,32	30,74
1,56	51,58	1,30	29,34
1,54	50,09	1,28	27,86
1,52	48,46	1,26	26,34
1,50	46,45	1,24	24,77
1,48	44,40	1,22	23,14
1,46	42,31	1,20	21,25
1,44	40,17	1,18	19,34
1,42	37,97	1,16	17,40
1,40	35,99	1,14	15,38
1,38	34,74	1,12	13,30
1,36	33,46	1,10	11,28
1,34	32,14	1,08	9,20

nach Tünnermann:

Spec. Gewicht.	Kaliprocente.	Spec. Gewicht.	Kaliprocente.
2,40	39,3	1,183	17,54
2,20	36,8	1,170	16,40
1,42	34,4	1,156	15,27
1,39	32,4	1,143	14,14
1,36	29,4	1,130	13,01
1,33	28,29	1,118	11,88
1,313	27,15	1,105	10,75
1,296	26,02	1,093	9,61
1,280	24,89	1,081	8,48
1,264	23,76	1,070	7,35
1,249	22,63	1,058	6,22
1,234	21,50	1,047	5,00
1,226	20,93	1,036	3,96
1,212	19,80	1,026	2,82
1,197	18,67	1,015	1,69

§. 18.
Kalimetrie.

Wie aus den §. 10 angegebenen Tabellen der Zusammensetzung der verschiedenen Arten Potasche hervorgeht, ist die Potasche ein mit vielen fremdartigen Stoffen verunreinigtes kohlensaures Kali. Der Werth der Potasche richtet sich nun, je nach den Zwecken, zu welchen sie dienen soll, entweder nach dem Gesammtgehalt an Kalisalzen, wie z. B. in der Glas- und Alaunfabrikation, in den meisten Fällen aber lediglich nach dem Gehalt an kohlensaurem Kali. Seitdem man die Gewerbe auf naturgesetzliche Grundlagen zurückzuführen sich bemüht, war man daher bedacht, ein Verfahren auszumitteln, durch welches man den Gehalt der Potasche an reinem kohlensauren Kali mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit auf eine leicht und schnell ausführbare Weise bestimmen könne. Die Chemie zeigt uns hierzu zwei Wege, nämlich

a) die Säuremenge zu bestimmen, welche erforderlich ist, um das kohlensaure Kali zu neutralisiren;

b) die Quantität der Kohlensäure zu ermitteln, welche durch Zusatz einer stärkern Säure aus der Potasche ausgetrieben werden kann.

Beide Verfahren können selbstverständlich nur Anwendung finden, wenn außer dem kohlensauren Kali keine anderen kohlensauren Salze in der Potasche sich finden. Alle Methoden, welche den Gehalt der Potasche an kohlen-

saurem Kali zu ermitteln den Zweck haben, werden kalimetrische Methoden und die Gesammtheit derselben Kalimetrie (Potassometrie) genannt. Die Prüfungsmethoden der Potasche und der Soda faßt man auch häufig unter dem Namen Alkalimetrie zusammen.

§. 19.
Volumetrische Probe.

Nach dem älteren von F. A. Descroizilles zuerst angewendeten und später von Gay-Lussac verbesserten Verfahren, dessen Idee von Richter ausgegangen, ist die Quantität Schwefelsäurehydrat, welche man braucht, um aus dem kohlensauren Kali der Potasche alle Kohlensäure auszutreiben, der Maßstab, nach welchem man den Werth der Potasche bestimmt. Die Wägungen, die man sonst bei chemisch-technischen Untersuchungen anzuwenden pflegt, sind hierbei so viel als thunlich in Messungen verwandelt, weshalb diese Methode auch die volumetrische Probe oder, weil man bei ihr eine Säure von genau bestimmtem Säuregehalt (titre) anwenden muß, die Titrirprobe genannt wird.

Die Probesäure erhält man durch Vermischen von 100 Grammen reiner Schwefelsäure von 1,842 specifischem Gewicht mit 1000 Grammen (= 1000 Kubikcentimeter = 1 Liter) destillirtem Wasser. Anstatt diese Quantität zu wägen, kann man auch 54,268 Kubikcentimeter der Schwefelsäure mit 1 Liter Wasser vermischen. 50 Kubikcentimeter der Probesäure sind hinreichend, um 4,807 Grm. Kali in schwefelsaures Kali zu verwandeln[1]). Die Meßgläser oder Büretten sind 1/2 Zoll weite, in 100 gleiche Raumtheile getheilte Glasröhren, und haben gewöhnlich die Fig. 2 dargestellte Form. Die Gay-Lussac'sche Bürette (Fig. 3) ist in 100, 50 oder 25 gleiche Raumtheile getheilt. Man füllt die Bürette, welche in 100 halbe Kubikcentimeter getheilt ist, bis zum Punkte 0 mit Probesäure an; darauf wägt man 4,807 Gramme Potasche ab, löst diese Menge in siedendem Wasser und setzt zu der Lösung so lange von der Probesäure aus der Bürette, bis die Sättigung erfolgt ist. Um den Sättigungspunkt genau bestimmen zu können, wird die Lösung der Potasche mit etwas Lakmustinctur bläulich gefärbt; mit dem Zugießen der

[1]) Anstatt der Probesäuren empfiehlt Humbert das zweifach-schwefelsaure Kali $KO, SO_3 + HO, SO_3$; er meint, es sei aus demselben leichter eine Flüssigkeit von constanter Zusammensetzung zu gewinnen, als mittelst Schwefelsäure, da es, zwischen 100 und 200° getrocknet, die obiger Formel entsprechende Zusammensetzung besitze und in fester Form abgewogen werden könne. Ein Liter Flüssigkeit, worin 277,958 Grm. dieses Salzes gelöst sind, enthält 100 Th. Schwefelsäure (SO_3, HO).

Fig. 2.

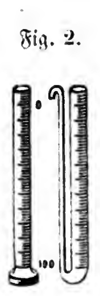


Fig. 3.



Probesäure hört man dann erst auf, wenn die Lösung eine weinrothe Farbe angenommen hat. Da aber ein Theil der zuletzt frei werdenden Kohlensäure in der Flüssigkeit zurückbleibt und sie ebenfalls roth färbt, so entsteht hieraus einige Unsicherheit. Diese wird einigermaßen beseitigt, wenn man Lakmuspapier zu Hülfe nimmt, dessen Röthung eine bleibende sein muß. Aus der Zahl der verbrauchten halben Kubikcentimeter der Probesäure schließt man dann auf den Gehalt der untersuchten Potasche. Um ganz sicher zu gehen, rechnet man von der verbrauchten Menge $^1/_2$ Grad ab. Angenommen, man hätte 60 halbe Kubikcentimeter zur Sättigung der Potasche gebraucht, so würde demzufolge die Potasche $59^1/_2$grädig sein.

Wenn außer dem kohlensauren Kali Schwefelmetalle, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze in der Potasche vorhanden sind, so entstehen bei dieser Prüfungsmethode der Potasche Fehler, welche indessen bei der gewöhnlichen Potasche unberücksichtigt gelassen werden können.

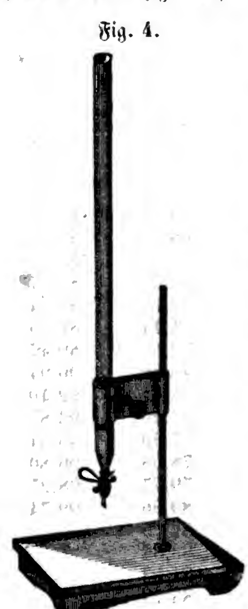
Aus den gefundenen Procenten Kali berechnet man die Procente kohlensaures Kali, indem man die Kaliprocente mit 1,47 multiplicirt. Zeigt z. B. eine Potasche einen Kaligehalt von 50 Procent, so enthält sie $50 \times 1,47 = 73,5$ Procent kohlensaures Kali. Nachstehende von Gay-Lussac entworfene Tabelle giebt die den Kaliprocenten entsprechenden Procente an Kalihydrat und kohlensaurem Kali an:

Kali.	Kalihydrat.	Kohlensaures Kali.	Kali.	Kalihydrat.	Kohlensaures Kali.
1	1,19	1,47	43	51,20	63,07
2	2,38	2,93	44	52,39	64,54
3	3,58	4,40	45	53,58	66,00
4	4,76	5,87	46	54,77	67,47
5	5,95	7,33	47	55,96	68,94
6	7,14	8,80	48	57,15	70,40
7	8,33	10,27	49	58,34	71,87
8	9,52	11,73	50	59,53	73,34
9	10,72	13,20	51	60,72	74,80
10	11,91	14,67	52	61,91	76,27
11	13,10	16,13	53	63,10	77,74
12	14,29	17,60	54	64,29	79,20
13	15,48	19,07	55	65,48	80,67
14	16,67	20,53	56	66,67	82,14
15	17,86	22,00	57	67,86	83,60
16	19,05	23,47	58	69,05	86,07
17	20,24	24,93	59	70,25	86,54
18	21,43	26,40	60	71,44	88,00
19	22,62	27,87	61	72,63	89,47
20	23,81	29,33	62	73,82	90,94
21	25,00	30,80	63	75,01	92,40
22	26,19	32,27	64	76,20	93,87
23	27,38	33,73	65	77,39	95,34
24	28,57	35,20	66	78,58	96,80
25	29,76	36,67	67	79,77	98,27
26	30,96	38,13	68	80,96	99,74
27	32,15	39,60	69	82,15	—
28	33,34	41,07	70	83,34	—
29	34,53	42,53	71	84,53	—
30	35,72	44,00	72	85,72	—
31	36,91	45,47	73	86,91	—
32	38,10	46,97	74	88,10	—
33	39,29	48,40	75	89,29	—
34	40,48	49,87	76	90,49	—
35	41,67	51,34	77	91,68	—
36	42,86	52,80	78	92,87	—
37	44,05	54,27	79	94,06	—
38	45,24	55,74	80	95,25	—
39	46,43	57,20	81	96,44	—
40	47,62	58,67	82	97,63	—
41	48,81	60,14	83	98,82	—
42	50,00	61,60	84	100,01	—

§. 20.

Mohr hat die volumetrische Potaschenprobe wesentlich verbessert. Diese Verbesserungen beziehen sich theils auf die Apparate, theils auf die Probesäure. Die Bürette von Gay-Lussac hat mehrere Fehler, welche von derselben in ihrer jetzigen Gestalt unzertrennbar sind und welche sich bei jedem Gebrauche derselben fühlbar machen. Vor Allem ist es schwierig, das Instrument genau bis an 0 zu füllen; es ist ferner nicht möglich, während des Gießens die Quantität der verbrauchten Flüssigkeit abzulesen. Diese Uebelstände beseitigt Mohr durch seine Band I. Seite 217 beschriebene Bürette (Fig. 4). Die bei kalimetrischen Bestimmungen bis jetzt als Probesäure gebräuchliche Schwefelsäure ersetzt Mohr durch die krystallisirte Oxalsäure [1]) (C_2 O_3. HO = 63), die sich zu diesem Zwecke dadurch empfiehlt: 1) daß sie stark sauer ist und der Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf Lakmus nicht nachsteht; 2) daß sie im trocknen Zustande unverändert bleibt, nicht zerfließt und nicht verwittert und deshalb auf der Wage in beliebiger Menge mit großer Genauigkeit gewogen werden kann; 3) daß ihre Lösung beim Aufbewahren sich nicht zersetzt und nicht wie die Lösung der Weinsäure und Citronensäure schimmelt; 4) daß sie in heißen und siedenden Flüssigkeiten nicht flüchtig ist.

Fig. 4.



63 Grm. der Oxalsäure werden in Wasser gelöst, so daß die Lösung genau 1 Liter beträgt. Dieser sauren Probeflüssigkeit entspricht eine zweite, die aus einer Auflösung von möglichst kohlensäurefreiem Aetznatron besteht. Sie ist so titrirt, daß beim Vermischen derselben mit einem gleichen Volumen der Probeoxalsäure der letzte Tropfen Natron die Farbe der zugesetzten Lak-

[1]) Wittstein hat schon früher statt der Schwefelsäure die krystallisirte Weinsäure als Probesäure vorgeschlagen. 9,68 Grm. derselben neutralisiren 6,09 Grm. Kali. Da die Weinsäure das Lakmus nicht so hellroth färbt, als es die Schwefelsäure thut, so ist der Neutralisationspunkt etwas schwieriger zu treffen.

mustinctur aus Roth in Blau überführt, was jedesmal durch einen einzigen Tropfen gelingt, wenn die Lösung kohlensäurefrei ist. Damit das Probenatron beim Aufbewahren keine Kohlensäure anziehen kann, verschließt Mohr die Flasche mit einem Kork, durch welchen ein Glasrohr von der Form eines Chlorcalciumrohrs geht, in welchem sich jedoch ein fein geriebenes Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk befindet. Die innere Luft kann sich so mit der äußeren ins Gleichgewicht setzen, ohne daß Kohlensäure eintritt.

Zu einer kalimetrischen Probe wiegt Mohr von der geglühten und wasserfreien Potasche $^1/_{10}$ Atom in Gramme ab, mithin

6,911 Grm. Potasche (oder 5,32 Grm. Soda).

Da die Probeflüssigkeit in 1000 Kubikcentim. 1 At. Oxalsäure enthält, so würden 100 Kubikcentim. dieser Flüssigkeit genau $^1/_{10}$ Atom des Alkalis genau sättigen. Man bringt die Potasche mit etwas Lakmustinctur in eine kleine Kochflasche und läßt einen Strahl Probesäure hinzu, welche die Potasche unter Aufbrausen zersetzt. Die Farbe geht aus Blau in Violett über und das Aufbrausen wird schwächer. Man bringt nun die Flüssigkeit zum Kochen und läßt noch mehr Probesäure hinzu, bis die Farbe vollkommen zwiebelroth geworden, dann läßt man noch Probesäure im Ueberschuß bis zu den nächsten vollen 5—6 Kubikcentim. hinzu. Das Alkali ist nun entschieden übersättigt; durch Kochen, Schütteln und Hineinblasen und zuletzt Aussaugen mit einer Glasröhre wird die letzte Spur Kohlensäure entfernt. Der Sättigungspunkt des Alkalis ist jetzt um 2—5 Kubikcentimeter überschritten und dies muß genau bestimmt werden. Man füllt jetzt eine in $^1/_{10}$ Kubikcentimeter getheilte Handpipette bis an den Nullpunkt mit Aetznatron und läßt dasselbe tropfenweise in die rothe Alkaliflüssigkeit fallen, indem dieselbe dabei umgeschwenkt wird. Die Farbe geht jetzt rasch aus Hellroth in Violett und dann plötzlich in klares Blau über. Man liest jetzt die verbrauchten Kubikcentimeter Aetznatron ab und zieht sie von den verbrauchten Kubikcentimetern Probesäure ab; der Rest giebt die Procente an chemisch reinem kohlensaurem Kali.

Beispiel. 3,455 Grm. = $^1/_{20}$ Atom Potasche brauchten 36 Kubikcentimeter Probesäure und 3 Kubikcentimeter Probenatron = 33 Kubikcentimeter Probesäure = 66 Proc. kohlensaures Kali (da anstatt $^1/_{10}$ At. nur $^1/_{20}$ At. angewendet worden war, so mußten die Kubikcentimeter der Säure verdoppelt werden, um Procente zu erhalten).

A. P. Price[1]) empfiehlt als kalimetrische Probe ein Verfahren, welches im Wesentlichen mit dem von Mohr übereinstimmt, nur mit dem Unterschiede, daß Price statt der Natronlösung Ammoniak anwendet.

---

[1]) A. P. Price (1855), Journal für prakt. Chemie LXIV. p. 140.

§. 21.

Kalimetrische Probe von Fresenius und Will.

Unter den kalimetrischen Verfahren, die sich auf die Ermittelung der Kohlensäuremengen gründen, welche durch Zusatz einer stärkern Säure aus der Potasche ausgetrieben werden, steht das von Fresenius und Will oben an. Früher bedienten sich die Genannten eines höchst einfach construirten Apparates (Fig. 5), welcher sehr geeignet ist, den Vorgang möglichst zu versinnlichen.

5.



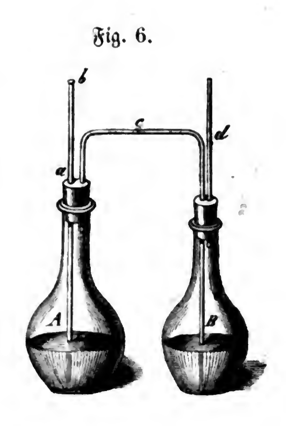
Man bringt in einen kleinen Kolben A die Potasche in dem Röhrchen a, die Säure, welche zur Zersetzung dienen soll (Salzsäure oder besser verdünnte Schwefelsäure) in dem Röhrchen b, welches so lang sein muß, daß es sich nicht horizontal legen kann, verschließt darauf den Kolben mit einem Korke, durch welchen ein Chlorcalciumrohr B und ferner eine dünne Glasröhre c geht, welche mit ihrem einen Ende fast auf den Grund von A reicht, an ihrem äußeren Ende aber durch ein Wachskügelchen d verschlossen wird. Der so vorgerichtete Apparat wird gewogen und die Säure alsdann durch Neigen des Kolbens allmälig aus dem Röhrchen b ausgegossen. Die Kohlensäure entweicht durch das Chlorcalciumrohr und wird darin getrocknet. Nach beendigter Kohlensäureentwickelung entfernt man das Wachskügelchen, befestigt an die Röhre c ein Chlorcalciumrohr und saugt an B, bis die Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt. Der Apparat wird nun wieder gewogen; der Gewichtsverlust giebt die Menge der Kohlensäure an, welche in der Potasche enthalten war.

§. 22.

Obgleich vorstehender Apparat genaue Resultate giebt, so eignet sich derselbe, weil er nur mit sehr kleinen Mengen von Potasche zu arbeiten gestattet, kaum zu technischen Untersuchungen. Es wurde daher ein Apparat (Fig. 6) construirt, bei welchem das Austrocknen der Kohlensäure nicht durch Chlorcalcium, sondern einfach durch dieselbe Schwefelsäure bewirkt wird, mittelst deren man die Kohlensäure aus der Potasche austreibt. Die Einrichtung dieses Apparates ist bereits bei Gelegenheit der Braunsteinprobe (Bd. I. p. 200) beschrieben worden.

In den Kolben A bringt man die abgewogene Potasche und füllt alsdann den Kolben bis zum dritten Theil mit Wasser an; B wird bis zur Hälfte mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure angefüllt. Die Röhre a ist an ihrem Ende b durch ein Wachskügelchen verschlossen. Die Pfropfen werden alsdann aufgesetzt und der Apparat wird gewogen. Man saugt nun aus der Röhre d etwas Luft und verdünnt somit die Luft im ganzen Apparate. Die Folge davon ist, daß die in B befindliche Schwefelsäure in der Röhre c in die Höhe steigt und in den Kolben A herüberfließt. Die sich in A entwickelnde Kohlensäure kann nun durch die Schwefelsäure entweichen, wo sie alles Wasser abgiebt. Wenn nach öfterem Saugen durch neues Hinzutreten von Schwefelsäure keine Kohlensäure sich mehr entwickelt, so entfernt man das Wachs vom Ende der Röhre a und saugt bei d so lange, bis alle Kohlensäure, mit welcher der Apparat noch erfüllt war, durch Luft ersetzt ist. Man läßt den Apparat erkalten, trocknet ihn ab und wägt ihn, nachdem man das Wachskügelchen wieder auf a gebracht hat. Da die Gewichtsverminderung nothwendig dem Gewicht der entwichenen Kohlensäure gleich sein muß, so erfährt man hierdurch die Menge der Kohlensäure und somit auch die des reinen kohlensauren Kalis, welche derselben entspricht.

Fig. 6.



Es ist klar, daß vorstehendes Verfahren, je nach der Zusammensetzung der Potasche, auf geeignete Weise abgeändert werden muß. Alle Salze, welche flüchtige Säuren enthalten, müssen, wenn sie in der Potasche vorkommen, einen störenden Einfluß auf die Methode ausüben; kohlensaurer Kalk ist hierbei nicht in Betracht zu ziehen, da derselbe, falls er zugegen sein sollte, durch bloßes Behandeln der Probe mit Wasser getrennt werden kann. Enthält dagegen die Potasche Schwefelkalium, ein schweflig- oder ein unterschwefligsaures Salz, so setzt man zu der Probe eine Messerspitze voll gelben chromsauren Kalis; sowol der Schwefelwasserstoff, als auch die schweflige Säure werden dadurch im Momente des Freiwerdens zersetzt und die entstehenden Producte oder Educte (schwefelsaures Chromoxyd, Wasser und Schwefel) bleiben sämmtlich zurück. Enthält die Potasche ätzendes Kali, wie es bei den nordamerikanischen Potaschen der Fall ist, so würde das Ver-



fahren einen zu geringen Kaligehalt angeben. In diesem Falle, der bei deutschen und russischen Potaschen indessen nie eintritt, befeuchtet man die Potasche vorher mit kohlensaurem Ammoniak, trocknet und glüht sie.

§. 23.

Da die Potasche äußerst hygroskopisch ist, so reicht es keineswegs hin, um den Handelswerth derselben richtig zu bestimmen, lediglich anzugeben, wie viel kohlensaures Kali darin enthalten ist, sondern diese Angabe muß sich auf wasserfreie Potasche beziehen und man muß auch noch wissen, wie viel Wasser sie enthält. Um den Wassergehalt zu erfahren, erhitzt man eine gewogene Menge, z. B. 10 Grm., Potasche in einem Schälchen von Eisenblech über der Weingeist- oder Gaslampe oder über einem Kohlenfeuer so lange, bis alles Wasser ausgetrieben ist, was man daran erkennt, daß eine darüber gehaltene Glasscheibe sich nicht mehr beschlägt, wozu in der Regel fünf Minuten genügend sind. Der Gewichtsverlust, in Decigrammen ausgedrückt, zeigt den Wassergehalt in Procenten an. Von dieser so getrockneten Potasche werden 6,23 Grm. abgewogen und auf die angegebene Weise weiter behandelt. Da 6,29 Grm. Potasche (und 4,84 Grm. Soda), wenn sie reines kohlensaures Alkali wären, genau 2 Grm. Kohlensäure enthalten, so zeigen je 2 Centigramme Verlust ein Procent kohlensaures Kali an. Betrug der Gewichtsverlust des Apparates bei der Prüfung einer Potasche 1,64 (= 164 Centigramme), so enthielt diese Potasche $^{164}/_2 = 82$ Proc. kohlensaures Kali.

Für den wissenschaftlichen Gebrauch würde es genügen, die so erhaltenen Resultate in Procenten auszudrücken und z. B. zu sagen, eine Potasche enthält in 100 Theilen

kohlensaures Kali	82
fremde Salze	8
Wasser	10
	100

Für den commerciellen Verkehr jedoch und um den Handelswerth (titre) der Potasche auszudrücken, ist diese Methode unbequem, da die Potasche Wasser anzieht und mit dem Wassergehalt ihre Zusammensetzung sich ändert. Will und Fresenius haben daher eine andere, weit zweckmäßigere Methode angegeben, von welcher es sehr wünschenswerth wäre, daß sie allgemein angenommen würde. Nach derselben bezieht sich die Angabe des Procentgehalts der Potasche immer auf den wasserfreien Zustand; dieser Procentgehalt wird

durch den unveränderlichen Zähler eines Bruches ausgedrückt, während man den wechselnden Wassergehalt durch einen veränderlichen Nenner bezeichnet. Angenommen, man wolle bezeichnen, daß eine Potasche im wasserfreien Zustande 60 Procent kohlensaures Kali enthielte, so würde man schreiben $^{60}/_{100}$; stellt man sich vor, dieselbe zöge nunmehr so viel Feuchtigkeit an, daß 100 Pfund derselben 105 oder 109 wögen, so hätte man in dem ersten Falle $^{60}/_{105}$, im zweiten $^{60}/_{109}$. Es wird also nach dieser Bezeichnungsweise von dem Fabrikanten der Preis der Potasche im wasserfreien Zustande festgesetzt und der Gehalt der Waare durch einen Bruch bezeichnet in der Art, daß der Zähler den Gehalt an kohlensaurem Kali angiebt, während der Nenner 100 die Abwesenheit von Wasser bezeichnet. Potasche von $^{60}/_{100}$ kostet z. B. 18 fl. Der mit der Aufnahme von Wasser sich vergrößernde Nenner giebt alsdann dem Käufer an, wieviel von der wasserhaltigen Waare ihm für gleichen Preis geliefert werden muß. Wird aus der Potasche von $^{60}/_{100}$ durch Wasseraufnahme solche zu $^{60}/_{105}$ oder $^{60}/_{109}$, so dürfen alsdann 105 oder 109 Pfund derselben gleichfalls nur 18 fl. kosten.

Es ist einleuchtend, daß diese Bezeichnungsweise bei gleicher Einfachheit weit größere Sicherheit als die frühere gewährt. Jeder Zweifel wird dadurch ausgeschlossen, jedem Mißverständnisse vorgebeugt. Der Käufer braucht, falls er sich auf die Gewissenhaftigkeit des Fabrikanten verlassen kann, nur eine Wasserbestimmung zu machen, um den wirklichen Werth der zu kaufenden Waare zu beurtheilen. Er braucht, mit anderen Worten, nur den Nenner des Bruches zu prüfen, weil dieser dem Wechsel unterworfen ist, den unveränderlichen Zähler nimmt er als richtig an.

§. 24.

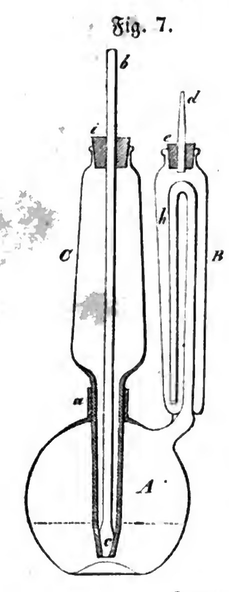
Geißler-Werther's kalimetrischer Apparat.

Der kalimetrische Apparat von Geißler und Werther[1]) (Fig. 7) besteht aus zwei Theilen, von dem A und B den einen, C den anderen ausmacht. Letzterer ist bei a in A eingeschmirgelt, so daß er luftdicht schließt und zum Zwecke der Füllung und Entleerung von A leicht abgenommen werden kann. In C befindet sich ein auf beiden Seiten offenes Glasrohr b, welches unten bis c in C wasserdicht eingeschliffen ist. B ist der Behälter für die Schwefelsäure und wird ungefähr zur Hälfte angefüllt, wenn die Flüssigkeit in A bis zur punktirten Linie reicht. Auf B ist ein Kork e mit der auf beiden

---

[1]) G. Werther (1853), Journal für prakt. Chemie LX. p. 34.

Fig. 7.



Seiten offenen Glasröhre d gesteckt; b wird durch den leicht verschiebbaren Kork i in der richtigen Lage erhalten. So oft ein neuer Zufluß von Säure erforderlich ist, hebt man i mit b ein wenig in die Höhe und drückt dann wieder i in seine vorige Lage, wodurch der weitere Zufluß bei c abgeschlossen ist. C füllt man mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Das Uebrige ergiebt sich aus der Zeichnung.

Eine sehr zweckmäßige Abänderung des Apparates ist neuerdings von Geißler[1]) in Berlin in Anwendung gebracht worden. Bei diesem Apparat (Fig. 8 und 9) besteht das Gefäß mit Schwefelsäure B, welches die entweichende Kohlensäure trocknen soll, aus zwei mit einander communicirenden Theilen B und F, von welchen, je nach verändertem Drucke im Innern des geschlossenen Apparates, bald der eine, bald der andere die ganze Schwefelsäure aufzunehmen im Stande ist. Die Anwendung des zur Salzsäure bestimmten Gefäßes C unterscheidet sich von der des früheren Apparates nur ein wenig

Fig. 8.

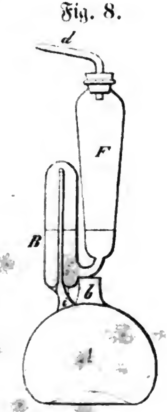


Fig. 9.



[1]) Werther (1854), Journ. f. prakt. Chemie LXI. p 99.

in der Gestalt. Der Apparat bietet den Vortheil dar, daß die Röhre c während des Versuches durch einen Kork verschlossen bleiben kann, ohne daß durch etwaigen Temperaturwechsel ein Zurücksteigen der Schwefelsäure aus B nach A oder bei heftiger Einwirkung der Salzsäure auf die kohlensaure Verbindung ein Heraustreiben von Flüssigkeit durch Gas aus c zu befürchten wäre.

Der Salpeter.

§. 25.

Mit dem Namen Salpeter bezeichnet man im Allgemeinen gewisse salpetersaure Salze (Nitrate), welche in der Technik Anwendung finden, so das salpetersaure Kali (Kalisalpeter), das salpetersaure Natron (Natronsalpeter), den salpetersauren Baryt (Barytsalpeter), den salpetersauren Kalk (Kalksalpeter) 2c. Im Besonderen ist unter dem Namen Salpeter immer der Kalisalpeter zu verstehen.

Der Natronsalpeter.

Der Natronsalpeter (salpetersaures Natron, kubischer Salpeter, Chilisalpeter (azotate de soude, *azotate of soda*), NaO, NO_5 besteht in 100 Th. aus

Natron	36,60
Salpetersäure	63, 40

und findet sich im District Atacama und Tarapaca, nicht weit vom Hafen Yquique in Peru (drei Tagereisen von Conception) in Lagern von wechselnder Dicke (2 bis 3 Fuß) in einer Erstreckung von mehr als 30 Meilen, mit Thon bedeckt. Die Lager bestehen fast ganz aus reinem, trocknen, harten Salz und liegen fast unmittelbar unter der Oberfläche des Erdreiches. An andern Orten in Peru bildet der Natronsalpeter, der über Valparaiso, den Hauptstapelplatz des in Peru und Chile gewonnenen Salpeters, als Chilisalpeter nach Europa gebracht wird, den Hauptgemengtheil einer sandigen Ablagerung, welche an einzelnen Stellen bis zur Oberfläche der Erde herauftritt, während sie an anderen Stellen bis zu einer Tiefe von höchstens acht Fuß unter der Bodenfläche liegt. Der ungereinigte Chilisalpeter stellt eine aus krystallinischen Bruchstücken bestehende, meist bräunlich oder gelblich gefärbte, etwas feuchte Masse dar, indessen kommt dieses Salz auch durch Auf-

lösen in Wasser und Eindampfen der Lösung bis zur Trockne ganz oder halb gereinigt in den Handel.

Bei der Analyse von Chilisalpeter fanden:

	Lecanu[1]) (aus der Wüste Atacama)	Hayes[2]) (von Tarapaca in Peru)	Hoffstetter[3]) (von Tarapaca in Peru)
Salpetersaures Natron	96,698	64,98	94,291
Chlornatrium	1,302	28,69	1,990
Jodnatrium	—	0,63	—
Schwefelsaures Natron	—	3,00	0,426
Schwefelsaures Kali	—	—	—
Salpetersaure Magnesia	—	—	0,858
Salpetersaures Kali	—	—	—
Wasser	2,00	—	1,993
Rückstand	—	2,60	0,203

	Anderson. 1.	2.	3.	4.	Völcker. 5.
Salpetersaures Natron	90,34	91,14	94,77	95,68	98,41
Chlornatrium	4,79	4,84	1,48	1,43	0,63
Schwefelsaures Natron	1,59	1,44	0,75	0,39	Spuren
Sand	1,34	0,98	0,66	0,24	0,28
Wasser	1,94	1,60	2,34	2,36	0,68
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Stöckhardt. 1.	2.	3.	4.
Salpetersaures Natron	99,6	95,5	92,0	88,8
Schwefelsaures Natron	0,1	1,8	1,5	4,9
Chlornatrium	0,2	1,2	1,5	1,6
Sonstige fremde Stoffe	0,1	1,5	3,0	1,7
Feuchtigkeit	—	—	2,0	3,0
	100,0	100,0	100,0	100,0

1 war völlig reiner Chilisalpeter, 2 grauer oder gelblicher gewöhnlicher Chilisalpeter, beste Sorte, 3 grauer oder gelblicher Salpeter, mittlere, und 4 geringste Sorte.

---

[1]) Lecanu, Journ. de pharmacie XVIII. p. 102.

[2]) Hayes, Sillim. Journal XXXIX. p. 375.

[3]) Hoffstetter, Ann. der Chemie und Pharm. XLV. p. 340.

Der Chilisalpeter findet sich häufig mit Kochsalz und Glaubersalz verfälscht, so fand Stöckhardt in Tharand in einer aus Berlin bezogenen Probe 40,4 Th. Kochsalz, 10,8 Th. Glaubersalz und nur 37,7 Th. salpetersaures Natron. Er läßt sich nicht zur Fabrikation des Schießpulvers benutzen, da er Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, dagegen verwendet man ihn zur Darstellung der Salpetersäure und des Kalisalpeters; in neuerer Zeit hat er in Folge seiner günstigen Wirkung auf das Wachsthum der Halmfrüchte eine wichtige Anwendung in der Agricultur als Düngemittel erhalten.

In dem Chilisalpeter sind kleine Mengen von Jod in Gestalt von Jodnatrium und jodsaurem Natron enthalten, welches sich in den Mutterlaugen, die man beim Reinigen des Chilisalpeters durch Umkrystallisiren erhält, ansammelt. In neuerer Zeit hat man daraus das Jod zu gewinnen gesucht. Grüneberg erhielt (1853) aus der Mutterlauge von 1000 Ctr. 36 Loth Jod. Da der krystallisirte Chilisalpeter nur Spuren von Jod enthält, während die Mutterlauge sehr reich daran ist, so hat Jacquelain (1856) vorgeschlagen, den Chilisalpeter im rohen Zustande, so wie er in Südamerika als Gestein sich findet, nach Europa zu importiren und hier die Reinigung vorzunehmen. Bei der Analyse eines kleinen Blockes von rohem Chilisalpeter fanden sich in 100 Theilen desselben ungefähr 1,75 Theile Jod(?).

§. 26.

Der Kalisalpeter.

Der Kalisalpeter (salpetersaures Kali, prismatischer Salpeter, nitre, salpêtre, azotate de potasse, *salpetre*) KO, NO_5 besteht in reinem Zustande in 100 Th. aus

Kali	46,64
Salpetersäure	53,36

Ob der Kalisalpeter den alten Römern und Griechen bekannt gewesen sei, ist nicht mit Sicherheit zu ermitteln. Was die Griechen *το νιτρον* nannten, war vielleicht blos Natron, wie man es jetzt noch an alten Mauern ausgewittert findet. Vermuthlich nahm man es mit jener Benennung eben so wenig genau, als heutzutage mit den Ausdrücken Mauersalpeter und Mauersalz, welches gewiß in den meisten Fällen Kalk- oder Natronsalpeter, zuweilen aber auch Soda und Bittersalz ist. Die ältesten unbezweifelten Nachrichten vom Kalisalpeter fallen ohne Zweifel mit denen von der Erfindung des Schießpulvers zusammen, welche Beckmann in das dreizehnte Jahrhundert setzt.

Der Salpeter bildet sechsseitige, bisweilen mit sechs Flächen zugespitzte säulenförmige Krystalle, welche häufig hohl sind und einen stechenden, bitter-

lich salzigen und kühlenden Geschmack besitzen. Sie haben ein specifisches Gewicht von 1,8 — 2,0, lösen sich in 7½ Theilen Wasser von 0°, in fast 3½ Th. von 18°, in 1½ Th. von 45°, in weniger als ½ Th. von 90° und in ⅖ Th. von 100°. Ein Liter bei 15° gesättigte Lösung enthält

Salz	221,903
Wasser	912,133

und hat ein specifisches Gewicht von 1,134. Die Krystalle bleiben an der Luft unverändert; bei etwa 350° schmelzen sie zu einer ölartigen Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen unter Abgabe von Sauerstoff und salpetriger Säure vollständig zersetzt, so daß nur reines Kali zurückbleibt.

§. 27.

Man findet den Salpeter ziemlich häufig fertig gebildet in der Natur; abgesehen von dem Vorkommen desselben im Safte der Borretsch (Borrago officinalis), der Sonnenblume (Helianthus annuus), des Schöllkrautes (Chelidonium majus), des Tabaks, in der Ackererde, in dem Brunnenwasser, findet sich der Salpeter in größerer Menge in mehreren Gegenden Ostindiens, namentlich am Ganges. Hier findet ununterbrochen auf der Erdoberfläche, welche aus einer kalkhaltigen, meist braunrothen Erde besteht, Salpeterbildung und Auswitterung statt. Nach Beendigung der Regenzeit, etwa zu Ende des Monats November, wittert er ungefähr ¼ Zoll hoch auf der Erdoberfläche aus. Er wird sodann, und zwar meist im Februar, gesammelt, indem man die Oberfläche der Erde 2 bis 3 Zoll tief abschürft und die mit Salpeter reichlich vermengte Erdmasse auf Haufen zusammenkehrt, um ihn später aus der Erdmasse durch Auflösen und Seihen auszuscheiden und in Krystallen darzustellen. In den Gebieten von Siam und Pegu soll sich gar kein Salpeter auf der Oberfläche der Erde, sondern unter derselben in Erdschichten von 12—15 Fuß Tiefe vorfinden. Am reichsten sollen die Salpetergruben in Kaschmir sein; hier wird jährlich eine große Menge Salpeter gesammelt und nach Patna, einem Hauptthandelsplatz von Bengalen, gebracht. Der ostindische Salpeter braucht nicht erst durch Zusatz von Potasche in Kalisalpeter übergeführt zu werden, er ist schon als solcher in der Erde vorhanden.

Bei der Untersuchung der Salpetererde, woraus in Bengalen, im Districte Tirhoot, der Salpeter gewonnen wird, ergaben sich in 100 Theilen:

Salpetersaures Kali	8,3
Salpetersaurer Kalk	3,7
Wasser	12,0
Kohlensaurer Kalk	35,0

Schwefelsaurer Kalk	0,8
Kochsalz	0,2
Unlösliches	40,0

Die Salpetererde, von den Eingeborenen Reong-Mattre (salzige Erde) genannt, laugt man in großen irdenen Töpfen aus, bringt die Lauge in andere Töpfe zur Verdunstung und gewinnt daraus Salpeter in kleinen Krystallen, welcher Ubber genannt wird. Der durch Auflösen und Umkrystallisiren gereinigte Salpeter heißt Calmac.

Von großem Interesse sind die Salpetergruben auf der Insel Ceylon, welche John Davy[1]) untersucht hat. Es sind natürliche Höhlen, welche nach und nach durch die Salpetergewinnung bedeutend vergrößert wurden. Die Wände bestehen aus Dolomitfelsen, der zugleich Talk und Feldspath enthält. Letzterer liefert das Kali. Die Höhle von Memoora, auf dem nordwestlichen Ufer des großen Flusses bei Bintenne, nördlich von Hanvelle, von kreisrunder Form, hat 100 Fuß Breite, 80 Fuß Höhe und 200 Fuß Tiefe. Sie befindet sich in einem mit Wald bewachsenen, etwa 300 Fuß hohen Berge. Seit länger als fünfzig Jahren arbeitet man ununterbrochen sechs Monate lang bei trockner Jahreszeit darin fort. Davy schätzt die Ausbeute an Salpeter in dieser Höhle auf ungefähr 120 bis 160 Centner per Jahr. Obgleich sich keine animalischen Ueberreste auf dem Boden der Höhle vorfanden, so läßt sich doch annehmen, daß thierische oder stickstoffhaltige Materie durch Einsickerung des Wassers von oben eingedrungen sein könne. Aus der Analyse der salpeterhaltigen Felsmasse diese Höhle ergab sich folgender Gehalt:

Salpetersaures Kali	2,4
Salpetersaure Magnesia	0,7
Schwefelsaure Magnesia	0,2
Wasser	9,4
Kohlensaurer Kalk	26,5
Unlösliches	60,8
	100,0

Das Unlösliche bestand aus Feldspath, Quarz, Glimmer und Talk. Die Ausbeutung des salpetersauren Gesteins ist höchst einfach. Man bricht Stücke von der Oberfläche los, zerschlägt dieselben zu einem gröblichen Pulver, mengt es mit einer gleichen Menge Holzasche und laugt das Gemisch

[1]) John Davy, Account of the Interior of Ceylon and of the Inhabitants with Travels in that Island. London 1821.

mit kaltem Wasser aus. Man dampft die erhaltene Lauge in irdenen Gefäßen ab, läßt erkalten und krystallisiren. Die erhaltenen Salpeterkrystalle werden von der Mutterlauge gesondert und in den Handel geliefert.

In der Höhle von Boulatwellegode, eine der bedeutendsten auf Ceylon, fand J. Davy unzählige Fledermäuse, deren Excremente sich darin ansammeln.

Interessante Salpeterhöhlen finden sich ferner in Nordamerika im Kalkstein von Kentucky — in einem Sandstein in Bradford-County in Pennsylvanien hat Ellet (1854) wahre Gänge von Kalisalpeter entdeckt —, bei Molfetta in Apulien [1]), im Berge Alcantara unweit Lissabon. In Frankreich findet sich der Salpeter in der Kreide von Roche-Guyon, Angouleme, Rouen, Evrieux und in den Tuffen von Touraine, Anjou, Poitou. Auch in mehreren Gegenden Rußlands soll sehr reichhaltige Salpetererde gefunden werden, insbesondere soll in der Ukraine die Erde auf der Oberfläche außerordentlich salpeterreich sein.

In Deutschland trifft man den Salpeter in nicht bedeutender Quantität an. Bemerkenswerth ist sein Vorkommen an dem mit Mergellagern wechselnden bunten Sandstein der Gegend von Göttingen, ferner in den Tuffkalkhöhlen des Homberges am Main in der Umgegend von Würzburg. In der Ackerkrume, besonders in der stark gedüngten, nimmt man wohl immer den Salpeter wahr, zumal wo sie auf und in der Nähe von Kalkstein liegt.

§. 28.

In Ungarn um den Neusiedler See, um Stuhlweißenburg, im Szaboltschen Comitate, um Debreczin, Alibunan u. s. w. findet sich der Salpeter als Auswitterung aus der Erde; es wird die mit Salpeter reichlich gemengte Erde auf Haufen zusammengekehrt, woher der Name Kehrsalpeter gekommen sein mag, oder mittelst eigens hierzu verfertigter Pflüge, an welchen

---

[1]) Diese Höhle, Pulo genannt, in Apulien (Neapel) wurde im Jahre 1783 durch den Abt Fortis entdeckt. Ihre Wände bestehen aus Schichten eines dichten Kalksteins und kalksteinähnlichen Tuffsteins. Hier findet man Salpeter theils als schwachen Ueberzug oder Beschlag, theils flockig auf dem blaßgelblichgrauen Kalksteine, theils als dünne erdige Rinde. Klaproth fand in 100 Theilen dieser salpeterhaltigen Erde:

Kalisalpeter	43	Th.
Kalksalpeter	25	„
Kohlensauren Kalk	30	„
Chlorcalcium	2	„

Die Pulohöhle ist nicht die einzige in Apulien, man findet eine dieser ganz ähnliche bei Altamatura und bei Gravina.

an der Stelle der Pflugschar hinter dem Pflughaupte ein zwei Fuß langes Messer nach der Quere angebracht ist, ½ Zoll tief abgekratzt, diese abgekratzte Erde mittelst eines kleinen Kastens, welcher durch Pferde dem Pfluge nachgezogen wird, auf Haufen gesammelt und, wenn sie vollkommen trocken ist, in die Salpetersiederei gebracht, wo sie ausgelaugt und die Lauge eingesotten wird. Die größten Salpetersiedereien Ungarns sind zu Nagy-Kallo, Nyiregyháza und bei Debreczin. Nagsky[1]) untersuchte 1852 verschiedene Sorten von ungarischem Salpeterkehrstaub und fand in dem

von Peres	1,07	Proc. Salpeter
„ Orzso	2,33	„ „
„ Kereßtur	1,13	„ „
„ Patroha	0,56	„ „
„ Ibronyi	1,69	„ „
„ Temesvar	0,51	„ „
„ Monostor Palyi	0,50	„ „
„ Nyiregyháza	0,59	„ „

Der durchschnittliche Wassergehalt betrug 4 Proc. Da eine Erde von 0,26 Proc. Salpeter als reich gilt, so sind die untersuchten Sorten sämmtlich vorzügliche. Nach Rückert enthalten in Ungarn viele Quellen nicht unbedeutende Mengen gewöhnlichen Salpeters aufgelöst.

§. 29.

Was die Theorie der Bildung des Salpeters in der Natur anbelangt, so nimmt man an, daß dieselbe unter der Mitwirkung thierischer Substanzen oder durch directes Zusammentreten der Elemente der atmosphärischen Luft mit gewissen Bodenbestandtheilen vor sich gehe. In vielen Fällen ist es erwiesen, daß die Salpeterbildung auf die erstere Weise eingeleitet wird. Wenn eine thierische Substanz bei Vorhandensein von Feuchtigkeit und gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt, so tritt Fäulniß ein und der organische Theil der Substanz zerfällt nach und nach in die Endproducte der Fäulniß, in Ammoniak, Kohlensäure und Wasser. Geht die Zersetzung jedoch bei Gegenwart starker Basen wie Kali, Natron, Kalk, Baryt, Strontian und Magnesia vor sich, so bildet sich zwar auch Ammoniak, der Sauerstoff der Atmosphäre wirkt aber, durch das Vorhandensein des Alkalis

[1]) Nagsky, Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, Jahrg. III. Nr. 1. p. 164. Ueber das Vorkommen und die Gewinnung des Salpeters in Ungarn haben neuerdings Szabo und J. Moser (Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, 1850. p. 324 u. 453) Mittheilungen gemacht.

veranlaßt, oxydirend auf das Ammoniak ein und verwandelt dasselbe in Salpetersäure und Wasser, welche erstere sich mit dem anwesenden Alkali sofort zu salpetersaurem Salze verbindet. Auf die angegebene Weise entsteht salpetersaures Salz in den kalkhaltigen Mauern der Ställe und Latrinen durch das Ammoniak, das sich bei der Fäulniß der Excremente entwickelt; auf gleiche Weise bildet es sich in der mit Stalldünger gedüngten Ackererde, gelangt es in die Brunnen (Sickerbrunnen) größerer Städte, indem dieselben durch Wasser gespeist werden, welches durch Erdreich sickert, das in der Nähe der Kloaken stets salpeterhaltig ist. Eine fernere Bildung der Salpetersäure durch directes Zusammentreten ihrer Elemente unter Mitwirkung der Elektricität und poröser alkalihaltiger Körper ist beobachtet worden. Poröse Körper haben die Eigenschaft, Gase in großer Menge in ihren Poren zu condensiren; sind in den porösen Körpern Basen enthalten, so prädisponiren dieselben häufig die Gasarten, sich mit einander zu verbinden. Dies scheint auch in wärmeren Klimaten bei gewissen porösen und alkalihaltigen Thonschichten mit der atmosphärischen Luft der Fall zu sein; die Elemente derselben treten zu Salpetersäure zusammen, welche mit der Base verbunden als salpetersaures Salz in der heißen Jahreszeit durch Capillarattraction an die Oberfläche kommt und auswittert. Der Ansicht, daß der Sauerstoff und Stickstoff der Luft sich unter Mitwirkung poröser Körper, bei Gegenwart von Wasser und einer starken Base zu Salpetersäure verbinden, und daß thierische und pflanzliche Stoffe zur Bildung der Salpetersäure in der Natur nichts beitragen, huldigen besonders Proust und Longchamp; andere Chemiker wie Regnault, Pelouze und Kuhlmann halten die Mitwirkung thierischer Substanzen zur Bildung der Salpetersäure für nothwendig und schreiben die Entstehung dieser Säure einer Oxydation des Ammoniaks durch den atmosphärischen Stickstoff ($NH_3 + 8\,O = NO_5 + 3\,HO$) zu. Von Wichtigkeit ist das Factum, daß das unter Mitwirkung einer verwesenden thierischen Substanz erzeugte salpetersaure Salz oft einen größern Stickstoffgehalt besitzt, als die zur Erzeugung dienenden organischen Substanzen enthalten haben konnten; wahrscheinlich also wird die Salpeterbildung durch Verwesung eingeleitet und mit Hülfe des Stickstoffs oder richtiger des nie fehlenden Ammoniaks der atmosphärischen Luft fortgesetzt.

Mag man nun der einen oder der anderen Ansicht sich zuwenden, so ist man doch allgemein über folgende Bedingungen der Salpeterbildung einverstanden:

1) Vorhandensein starker Basen wie Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Natron oder Kali; diese Basen müssen fein zertheilt, der Kalk als Kreide oder als poröser Kalkstein anwesend sein. Auch die Mergelarten, der Bau-

schutt, die Holzasche etc. enthalten den Kalk in der erforderlichen Form; dagegen sind Marmor, Dolomit, Feldspath etc. der Salpeterbildung ungünstig;

2) Gegenwart von Feuchtigkeit in derselben Menge etwa wie in der Ackererde;

3) eine Temperatur von 15 bis 20°; bei 0° findet die Salpeterbildung gar nicht statt;

4) Zutritt der atmosphärischen Luft.

Das Licht soll auf die Salpeterbildung günstig einwirken, indessen fehlt es in dieser Hinsicht an zuverlässigen Beobachtungen. Für die gemäßigten Klimate scheint

5) auch die Gegenwart von verwesenden thierischen und pflanzlichen Körpern zur Salpeterbildung oder mindestens zur Einleitung derselben erforderlich zu sein.

Wenn die Parteigänger für die Theorie der Nichtmitwirkung thierischer Stoffe bei der Salpeterbildung zu Gunsten ihrer Meinung anführen, daß salpetersaure Salze sich an Orten vorfinden, an denen weder vegetabilische, noch animalische Substanzen vorhanden und die nie dem Einflusse thierischer Ausdünstungen ausgesetzt gewesen sind, so darf man hierbei nicht übersehen, daß das Vorkommen des Salpeters an einem bestimmten Orte die Folge eines längst abgeschlossenen Processes sein kann und sein Vorkommen und seine Bildung nur darum räthselhaft erscheint, weil die Bedingungen der Bildung längst nicht mehr vorhanden sind. Vergesse man ferner nicht, daß viele Gebirge, z. B. der Muschelkalk, die Kreide etc., voll von Thierüberresten oder von stickstoffhaltigen Producten der trocknen Destillation derselben sind.

§. 30.
Salpeterplantagen.

In Ländern, in welchen der Salpeter auswittert, ist die Gewinnung desselben sehr einfach; man laugt die salpeterhaltige Erde (Gayerde, Gaysalpeter, Kehrsalpeter, nitre de houssage) mit Wasser, oft unter Zusatz von Potasche, aus, um den in der Erde enthaltenen salpetersauren Kalk zu zersetzen, verdampft die Lauge und bringt dieselbe zur Krystallisation. Den Salpeterbildungsproceß der Natur ahmt man in den Salpeterplantagen (salpetrière, nitrière) künstlich nach, in denen man alle Bedingungen, welche die Salpeterbildung begünstigen, zu erfüllen sucht. Die Vortheile der Salpeterplantagen sind öfters übertrieben dargestellt worden; gegenwärtig ist man in den meisten Ländern des nördlichen Europas der Ansicht, daß es weit größeren Nutzen bringe, das hierzu erforderliche Land, den Dünger und die Arbeitskraft dem Ackerbau zuzuwenden.

In mehreren Staaten besteht noch das Recht der Salpetergräberei, kraft dessen die Berechtigten überall auf den Besitzungen der Einwohner des Landes da, wo sie salpeterhaltige Erde vermuthen, nachgraben dürfen, oder es sind von Seiten des Staats Contracte mit Privaten zur Lieferung des Bedarfes abgeschlossen, oder es sind die Grundeigenthümer verpflichtet, jährlich zu bestimmten Preisen ein gewisses Quantum von Salpeter zu liefern.

Man unterscheidet bei den Salpeterplantagen zwei Haupteinrichtungen, nämlich die bedeckten Anlagen (nitrières couvertes), in Schweden üblich, und die Salpetermauern unter freiem Himmel (nitrières à air libre), welche man in Preußen vorzieht.

Als Materialien wählt man Erde mit starken Basen, namentlich kohlensaurem Kalk, wie Mergel, Bauschutt, Holz-, Torf-, Braunkohlen-, Steinkohlenasche, Staub und Koth von Chausseen, Schlamm aus Stuben, Ställen, Städten, Schlamm aus Teichen und Schleußen, Kalkrückstände aus Soda-, Gas-, Papierfabriken, Bleichereien, Aschen und Kalk von Seifensiedern ꝛc., und als Stickstofflieferer: düngerhaltige Materialien oder Dünger selbst, thierische Abfälle, wie Fleisch, Sehnen, Häute, Blut aller Art aus den Schlachthäusern und Scharfrichtereien, Rückstände aus chemischen Fabriken, aus Gerbereien und Leimfabriken, von wollenen Lumpen aus Tuchfabriken; am geeignetsten sind die thierischen Substanzen, daher schichtet man auch nicht selten die frischen thierischen Abfälle mit Vegetabilien, namentlich mit solchen, welche, wie Kartoffelkraut, Runkelrübenblätter, Bilsenkraut, Nesseln, Sonnenblumen, Borretsch ꝛc., Salpeter enthalten, und begießt die Haufen von Zeit zu Zeit mit Jauche oder Gülle. Die Principien, welche man bei der zweckmäßigsten Mischung der Erde zur Salpeterbildung zu befolgen hat, sind dieselben, welche in der neueren Zeit die Agriculturchemie zur Herstellung des Compostes kennen gelehrt hat.

Aus der präparirten Erde, Muttererde, welche man mit Stroh oder mit Reisig durchflicht, um der Luft möglichst allseitig Zutritt zu gestatten, bildet man auf einem geneigten, festgeschlagenen Lehmboden Haufen von 6 bis 7 Fuß Höhe von der Form einer abgestutzten Pyramide. Man kann auch in besonderen Haufen (Faulhaufen) die Fäulniß der thierischen Substanzen einleiten und die so erhaltene Masse mit der übrigen Erde mischen. Die Abstumpfungsfläche der Pyramide erhält eine convexe Gestalt, jedoch so, daß ringsum ein kleiner Kanal bleibt, damit die Jauche, womit die Haufen von Zeit zu Zeit begossen werden, so viel als möglich an der Oberfläche derselben herabrinne. Nach etwa dreijährigem Liegen, in welcher Zeit die Haufen nie ganz austrocknen dürfen, sind dieselben mit einer Auswitterung von salpetersauren Salzen bedeckt. Wenn 1000 Kubikzoll der Erde bei angestellter

Probe etwa 4,5 Loth Salpeter geben, so nennt man sie reif, d. h. sie ist zum Auslaugen geeignet. Wenn die Salpetererde der Reife sich nähert, läßt man die Haufen austrocknen; es bildet sich dann an der Oberfläche eine zwei bis drei Zoll dicke Rinde, welche reicher ist an salpetersauren Salzen als die andere Masse, da sich durch Capillarwirkung die Lauge an die Oberfläche zieht und dort ihr Wasser verliert. Diese Kruste wird so oft abgekratzt, bis der Kern des Haufens der Luft zu wenig Oberfläche darbietet, wo er dann mit bereits ausgelaugter Erde umkränzt oder ganz abgetragen und neu aufgebaut wird.

§. 31.

In einigen Ländern des nördlichen Deutschlands, z. B. in Preußen, wo jetzt wenig oder gar keine künstliche Salpetererzeugung mehr stattfindet und der verbrauchte Salpeter aus Ostindien eingeführt wird, bauete man ehedem Mauern (Salpetermauern, Salpeterwände), in denen man die Salpeterbildung vor sich gehen ließ. In der Mark Brandenburg verfuhr man auf folgende Weise: Es wurde im Herbste eine mergelartige oder auch eine mit Kalk gemengte Thonerde mit $\frac{1}{2}$ Theil Kuh-, Schaf- oder Pferdemist und $\frac{1}{4}$ Theil Holzasche gemengt, das Gemenge mit Jauche begossen, mit Stroh zu einem steifen Mörtel zusammengeknetet und sodann aus der mörtelähnlichen Masse Mauern aufgeführt, welche etwa 20 Fuß lang, 6 Fuß hoch und unten 3, oben 2 Fuß dick waren und der Länge nach von Süden nach Norden liefen. Der Kopf einer jeden Mauer war mit einem Strohdache, die Mauer selbst auf der der Windseite entgegengesetzten Seite mit treppenartigen Absätzen versehen, auf denen sich Rinnen zum Begießen und Abfließen befanden. Während man die Mauer aufführte, legte man 2 Zoll dicke Stöcke ein und zog dieselben später, wenn ein Stück Mauer aufgeführt war, wieder heraus, so daß hierdurch in der Mauer Luftkanäle sich bildeten. Die Salpeterbildung war, wenn die Mauer mit der genügenden Feuchtigkeit versehen wurde, schon nach einem Jahre so weit vorgeschritten, daß der Salpeter daraus gewonnen werden konnte. An der Windseite der Mauern, wo die Verdunstung am stärksten ist, sammeln sich die Salze vorzugsweise an. Die reife Erde wird unter luftigen Schuppen aufbewahrt, von Zeit zu Zeit befeuchtet und umgeschaufelt, wobei sich ihr Gehalt noch etwas erhöht.

Es wird nun von der Windseite der Mauern die Salpetererde abgekratzt und auf der entgegengesetzten Seite so viel präparirte Erde zugelegt, als weggenommen wurde. Hierdurch rücken die Haufen, ohne ihre relative Stellung zu ändern, zurück, und man stört die Salpeterbildung nicht durch oftmaliges Abtragen derselben, was deshalb von Vortheil ist, weil die Salpeterbildung

anfangs immer weit langsamer vorschreitet, als wenn sie bereits eingeleitet ist.

§. 32.

In der Schweiz[1]) gewinnt man in mehreren Cantonen, so im Canton Appenzell, den Salpeter in den Ställen, welche in der Regel an Bergabhängen liegen, so daß blos der Eingang zu ebener Erde ist, während der gegenüberliegende Theil des Gebäudes einige Fuß höher ist als der Boden und auf Pfählen ruht. Auf diese Weise ist der gedielte Boden des Stalles vom Erdboden durch eine Luftschicht getrennt. Unter dem Stalle wird eine Grube von 2 bis 3 Fuß Tiefe gegraben; diese Grube füllt man mit einer porösen Erde, welche den erforderlichen Kalkgehalt hat, und tritt dieselbe fest. Diese Erde absorbirt den Harn der Thiere. Nach 2 — 3 Jahren nehmen die Salpetersieder in den leerstehenden Sommerstallungen die Bodenbretter ab, entfernen die Salpetererde aus der Grube und laugen dieselbe mit Wasser aus. Die Lauge wird in einer Hütte, in welcher ein Kessel in einem in die Erde gegrabenen Herde eingesenkt ist, versotten. Die ausgelaugte Erde kommt in die Ställe zurück. Es lohnt sich erst nach sieben Jahren, aus demselben Stall wieder Salpeter zu gewinnen. Ein einziger Stall soll 50 bis 200 Pfd. Rohsalpeter liefern, nach anderen Angaben kann sich der Ertrag bei einem Stalle auf 10 Centner belaufen. Die Lauge wird mit Asche und Aetzkalk versetzt, vom Bodensatze abgegossen, in der Siedehütte eingedampft und der Krystallisation überlassen. Man läßt die Krystalle in Körben abtropfen, verpackt sie in Säcke und versendet sie an die Raffiniranstalten der Pulvermühlen. Ein Mann nebst zwei Knaben fabricirt in der guten Jahreszeit wöchentlich 1 Ctr. Salpeter, welchen man durchschnittlich mit 45 Franken bezahlt. Die feuchten braungefärbten Krystalle von Rohsalpeter enthalten durchschnittlich

90 Th. reinen Salpeter,
2,5 „ salpetersauren Kalk,
7 „ Feuchtigkeit,

welche letztere sich zum größten Theile in dem hohlen Raume der Krystalle befindet.

Die Salpeterplantage zu Longpont in Frankreich befindet sich in einem verlassenen Steinbruche, aus welchem man ehedem die Steine zum Erbauen der Kirche der ehemaligen Abtei Longpont nahm. Auf den Grund des feuchten Steinbruches schichtet man Erde und Dünger abwechselnd in je

[1]) Behrens, Wagner's Jahresbericht 1856. p. 88.

vier Zoll starken Lagen und bedeckt den Haufen zuletzt mit einer Erdschicht. Auf diesen Haufen leitet man die Jauche aus den benachbarten Ställen. Nach etwa zwei Jahren ist der Haufen in eine gleichförmige Masse verwandelt; man bringt ihn dann dem Eingange des Steinbruches zu und läßt ihn dort noch zwei Jahre liegen, während welcher er von Zeit zu Zeit umgestochen wird. Der Dünger von 25 Thieren (Eseln, Mauleseln und Kühen) liefert gegen 10—12 Ctr. Salpeter.

Zur Zeit der ersten französischen Revolution empfahl Thouvenel Salpeteranlagen in Schäfereien, weil sich diese Anlagen mit der agronomischen Arbeit in Frankreich in Einklang bringen ließen. Eben so wie zu Longpont zerfällt der Proceß der Salpeterbildung in zwei Phasen; die erste (die Zeit der Vorbereitung) umfaßt die der Umbildung der organischen Masse in Humus; die zweite, während welcher die eigentliche Salpeterbildung vor sich geht, ist die Zeit der Bearbeitung der Erde. Die Vorbereitung der Erde besteht einfach in einem einjährigen Liegen in den Schäfereien. Man läßt die Schafe vier Monate lang in dem Stalle, dessen Grund einen Fuß tief ausgegraben worden ist, und läßt es nicht an der erforderlichen Streu fehlen. Nach Ablauf dieser Zeit entfernt man den Dünger, gräbt die Erde um und bringt wieder frische, etwas feuchte Erde darauf, welche 8—9 Zoll hoch gelegt wird. Diese Arbeit wird einigemal wiederholt. Nachdem die Erde auf diese Weise hinreichend mit Düngerbestandtheilen imprägnirt ist, bringt man dieselbe in drei Fuß hohen Schichten unter einen Schuppen, hält sie durch aufgegossene Gülle feucht und arbeitet die Haufen von Zeit zu Zeit um. Nach zwei Jahren ist die Erde zum Auslaugen reif. Da in neuerer Zeit in der Landwirthschaft die Erdstreu immer allgemeiner wird, so möchte das Verfahren Thouvenel's, nach welchem Salpeter als landwirthschaftliches Nebenproduct gewonnen werden kann, alle Beachtung verdienen, und zwar eine um so größere, als der reifen Erde durch das Auslaugen nur salpetersaurer Kalk, aber weder Kali, noch Phosphorsäure entzogen wird, und deshalb die ausgelaugte Erde als Düngemittel nichts verloren hat.

In Schweden, wo jeder Grundbesitzer zur Lieferung von Salpeter an die Behörde als Steuer verpflichtet ist, sind die salpeterbildenden Materialien in hölzerne Kästen oder Schuppen eingetragen, werden darin von Zeit zu Zeit mit Rindsharn übergossen und umgeschaufelt. Nach 2—3 Jahren ist die Erde reif.

§. 33.

Aus der Salpetererde wird der Kalisalpeter auf folgende Weise dargestellt:

a) die Erde wird mit Wasser ausgelaugt (Darstellung der Rohlauge);

b) die Lauge (Rohlauge) wird gebrochen, d. h. sie wird mit der Lösung eines Kalisalzes zusammengebracht, um den vorhandenen salpetersauren Kalk und die salpetersaure Magnesia in Kalisalpeter zu verwandeln (Brechen der Rohlauge);

c) die gebrochene Lauge wird abgedampft, um den Salpeter (Rohsalpeter) krystallisirt zu erhalten;

d) der Rohsalpeter wird geläutert oder raffinirt.

§. 34.

Darstellung der Rohlauge.

Die siedewürdige Erde wird mit Wasser ausgelaugt, um die in Wasser löslichen Bestandtheile von den unlöslichen zu trennen. Hierbei ist das Auslaugen mit der geringsten Menge Wasser vorzunehmen, um später bei der Verdampfung an Brennmaterial zu sparen. Laugen von 12—14 Proc. Gehalt sind siedewürdig.

Das beim Auslaugen angewendete Verfahren ist das folgende[1]: Angenommen, man habe 4 Ctr. Salpetererde, welche 4 Procent oder 16 Pfund Salpeter enthält, in einen mit Hahn versehenen Bottich gebracht und 100 Liter Wasser dazu gegeben, welche Quantität gerade genügt, um die Erde mit Flüssigkeit zu tränken. Nach etwa 12 Stunden läßt man die Lauge abfließen, deren Menge 50 Liter beträgt; die andere Hälfte der Flüssigkeit wird von der Erde zurückgehalten. Man gießt nun auf die Erde abermals 50 Liter Wasser und läßt nach einigen Stunden die Lauge (50 Liter) ablaufen, welche den vierten Theil des ursprünglich in der Erde vorhandenen Salpeters enthält. Ein nochmaliges Auslaugen entfernt $^1/_8$ und ein viertes $^1/_{16}$ Salpeter aus der Erde. Durch diese wiederholten Auslaugungen hat man folgendes Resultat erzielt:

Angewendetes Wasser.		Erhaltene Salpeterlösung.
1. Auslaugung	100 Liter.	50 Liter enthaltend 8 Pfund Salpeter.
2. „	50 „	50 „ „ 4 „ „
3. „	50 „	50 „ „ 2 „ „
4. „	50 „	50 „ „ 1 „ „
Rückstand 50 Liter + 0,5 Kilogr. Salpeter.		200 Liter enthaltend 15 Pfd. Salpeter.

[1]) Nach der Anweisung des Comité consultatif des poudres et salpêtres, Paris 1820.

Der Verlust beträgt demnach hierbei nur 1 Pfund oder 6,25 Procent des ursprünglich vorhandenen Salpeters. Ein gleich günstiges Resultat wäre niemals durch eine einzige Auslaugung zu erzielen, selbst wenn man größere Mengen Wasser anwenden wollte. Durch dieses Auslaugeverfahren wird beträchtlich an Brennstoff gespart, so daß sich der Verbrauch davon, mit dem der ehedem gebräuchlichen Auslaugungsmethode verglichen, wie 10 : 35 verhält. Der Brennmaterialverbrauch wird noch beträchtlich verringert, wenn man die beim Auslaugen erhaltenen ersten 100 Liter auf eine neue Quantität Salpetererde gießt, welche ebenfalls 16 Pfund Salpeter enthält, und davon nach einiger Zeit 50 Liter abfließen läßt. Da die in dem Bottich vorhandene Menge Salpeter 28 Pfund (nämlich $16 + 8 + 4 = 28$) beträgt, so werden sich 14 Pfund in der abgelaufenen Lösung befinden. Um diese 14 Pfund Salpeter zu erhalten, braucht man nur 50 Liter Wasser zu verdampfen, während man nach dem obigen Beispiele auf 15 Pfd. Salpeter 200 Liter Wasser zu verdampfen hatte, wodurch abermals an 75 Proc. an Brennmaterial gewonnen wird.

Aus Vorstehendem ergiebt sich nun der bei einer derartigen Auslaugung zu befolgende Gang. Bezeichnet man die drei Bottiche, von denen ein jeder 16 Pfund Salpeter enthält, mit A, B und C, so hat man:

Reihenfolge der Auslaugung	Bottich A.	Bottich B.
1. Auslaugung mit 100 Liter Wasser giebt	50 Liter mit 8 Pfd.	50 Liter mit 14 Pfd.
2. „ „ 50 „ „ „	50 „ „ 4 „	50 „ „ 8 „
3. „ „ 50 „ „ „	50 „ „ 2 „	50 „ „ $4^1/_2$
4. „ „ 50 „ „ „	50 „ „ 1 „	50 „ „ $2^1/_4$ „
		50 „ „ $1^1/_8$ „

Bottich C.

Bottich C.
50 Liter mit $14^1/_4$ Pfd. Salpeter
50 „ „ $8^1/_4$ „ „
50 „ „ $4^{11}/_{16}$ „ „
50 „ „ $2^5/_{16}$ „ „
50 „ „ $2^1/_8$ „ „

Der Bottich B wird anfangs mit den beiden ersten Laugen von A ausgelaugt. Jene enthalten nach ihrer Vereinigung 6 Proc. Salpeter, welcher sich, indem sie aus dem Bottich B gegossen werden, auf 14 Proc. steigert, in welchem Zustande die abgezogenen 50 Liter siedewürdig sind. 50 Liter Lauge von 14 Procent Gehalt bleiben in der Erde zurück, zu welchen man wieder 50 Liter von 2 Procent giebt, welche von der dritten Auslaugung des Bottichs A herrühren; davon erhält man 50 Liter Lauge von 8 Procent. Gießt man endlich die 50 Liter der letzten Auslaugung von 1 Proc. Gehalt auf B, so erhält man eine Lauge von $4^1/_2$ Procent. Die Erde in A ist nun als erschöpft zu betrachten, in B sind dagegen noch 2 Auslaugungen erfor-

derlich. Was in dem Bottich C vorgeht, bedarf nach dem Vorhergehenden keiner weiteren Erläuterung.

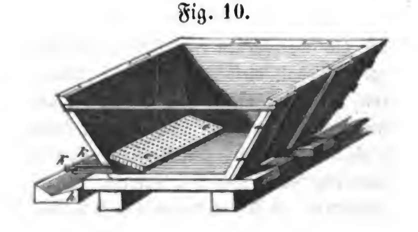
§. 35.

Für eine jährliche Fabrikation von 240 — 300 Ctrn. Salpeter braucht man 36 Auslaugebottiche, welche in drei Reihen, jede zu zwölf Fässern, auf einem etwas erhöhten Balkengerüste stehen. Unterhalb einer jeden Reihe und zwar längs derselben führen Rinnen die aus den Bottichen abfließende Rohlauge in ein am Ende der Reihe befindliches Reservoir. Oberhalb jeder Reihe führt eine mit Löchern versehene Rinne das Wasser auf die Bottiche. Damit die Salpetererde vollständig ausgelaugt werde, muß dieselbe vorher fein zertheilt werden; dies geschieht dadurch, daß man die Erde mit Hülfe mit großen Nägeln versehener Schlägel zerschlägt und die Masse durch einen Durchschlag wirft, um die groben Theile von den feineren zu sondern. Sind die Bottiche mit der zerkleinerten Salpetererde beschickt, so läßt man Wasser darüber laufen und zwar dem Volumen nach etwa die Hälfte von der Erde. Damit aller Salpeter Zeit habe, sich vollständig zu lösen, läßt man den Hahn eines jeden Bottichs 9 — 10 Stunden lang geschlossen. Die später erhaltenen schwächeren Laugen werden zum Auslaugen neu beschickter Fässer angewendet und nur die ersten von 10 — 12 Proc. Gehalt abgedampft. In den französischen Salpetersiedereien unterscheidet man 1) Siedelauge (eaux de cuite), von 10—14 Procent Gehalt, 2) starke Lauge (eaux fortes) von 4 Procent, 3) schwache Lauge (eaux faibles, eaux de lessivage) von 1 — 2 Procent Gehalt. Die Laugen von Salpetererde, welche bereits zweimal ausgelaugt worden, nennt man Waschwasser (eaux de lavage).

§. 36.

Noch vortheilhafter und bequemer geschieht das Auslaugen in eichenen Kästen von der Form eines Mühlenrumpfes oder einer Backmulde, welche oben eine Länge von 15 — 16 Fuß, eine Höhe von $3^1/_2$ Fuß, eine Breite

Fig. 10.



oben von 7 Fuß und unten von $4^1/_2$ Fuß haben. Fig. 10 zeigt den Durchschnitt eines solchen Kastens. e e ist ein siebähnlich durchlöchertes Brett, über welches Stroh oder Weidengeflecht gebreitet wird, damit die Löcher sich nicht verstopfen; k k sind die Zapfen für die Abflußöffnungen, deren jeder Kasten vier besitzt, h die Rinne, welche aus den Kästen die Lauge in ein gemeinschaftliches Reservoir führt. Diese Kästen nehmen weniger Raum ein, erfordern weit weniger Reparatur und sind leichter zu füllen und auszuleeren als die Fässer. Beim Beginn des Auslaugens gießt man auf die Erde so viel Wasser, daß dasselbe, nachdem es die Erdmasse vollständig durchdrungen hat, noch etwa 10 Zoll hoch darüber steht. Das Wasser bleibt 24 Stunden lang auf der Erde stehen, wobei die Abflußöffnungen verschlossen bleiben. Nach Ablauf dieser Zeit läßt man es in die Reservoirs laufen. Darauf verschließt man die Oeffnungen und gießt aufs Neue Wasser auf, was so oft wiederholt wird, bis die abfließende Lauge nur noch $^1/_2$ Procent Gehalt zeigt. Hat die von der ersten Auslaugung erhaltene Lauge einen geringeren Gehalt als 10 Procent, so läßt man sie durch einen zweiten Kasten gehen u. s. f. Dem Uebelstande, daß diese Kästen schwer wasserdicht zu machen sind, kann man dadurch abhelfen, daß man die Außenseite mit Lehm umgiebt.

§. 37.
Brechen der Rohlauge.

Die Rohlauge (in Oesterreich Grundwasser genannt) enthält salpetersauren Kalk, salpetersaure Magnesia, salpetersaures Kali und Natron, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorkalium, Ammoniaksalze und vegetabilische und thierische Substanzen. Reinhard fand in 100 Theilen zur Trockne verdampfter Rohlauge aus Salpetererde, zu deren Bereitung ein dolomitischer Kalkstein verwendet worden war:

Salpetersauren Kalk	81,3
Salpetersaure Magnesia	5,6
Salpetersaures Kali	0,8
Salpetersaures Ammoniak	3,3
Chlorcalcium und Chlormagnesium	1,5
Organische Stoffe und Wasser	7,5

Die aus den Laugen des Pariser Gypsschuttes durch Verdampfen dargestellten Salze enthalten nach Thénard:

Salpetersaures Kali und Chlorkalium	10
Salpetersauren Kalk und Magnesia	70
Chlornatrium	15
Chlorcalcium und Chlormagnesium	5

Die Gegenwart des Ammoniaksalzes kann nicht befremden, wenn man in Betracht zieht, daß in den Salpeteranlagen wol der größte Theil der Salpetersäure durch Oxydation des Ammoniaks entstanden ist, doch deutet eine größere Menge von Ammoniak in der Rohlauge stets an, daß das Maximum der Salpeterbildung in der Salpetererde noch nicht erreicht war, oder daß es in der Erde an dem zur Salpetererzeugung erforderlichen Kalk oder überhaupt Basen mangelte. Das Kali findet sich in der Rohlauge immer nur in geringer Menge und zwar immer in kleinerer Quantität, als sie nach dem Kaligehalte der Salpetererde sein sollte. Dieser Umstand findet in den Beobachtungen Way's und v. Liebig's, daß eine Erde, welche größere Mengen von Thon enthält, wie es bei der Salpetererde immer der Fall ist, aus Kalisalzen das Kali mechanisch aufnimmt und dafür eine äquivalente Menge Kalksalz in Freiheit setzt, seine Erklärung.

Um die salpetersauren Salze der alkalischen Erden, welche sich in der Rohlauge vorfinden, in Kalisalpeter überzuführen, wird die Rohlauge gebrochen, d. h. es wird die Rohlauge mit einer Auflösung von 1 Theil Potasche in 2 Th. Wasser versetzt:

Salpetersaurer Kalk CaO, NO_5	geben	Kalisalpeter $2\ KO, NO_5$
Salpetersaure Magnesia MgO, NO_5		Kohlensauren Kalk CaO, CO_2
Potasche $2\ KO, CO_2$		Kohlensaure Magnesia MgO, CO_2.

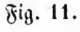
Zu gleicher Zeit werden auch die Chlorüre des Calciums und Magnesiums zersetzt und in Chlorkalium und kohlensauren Kalk und Magnesia zerlegt. Von der Potaschenlösung wird so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag in der Flüssigkeit sich bildet. Um einen Maßstab für die Quantität der zuzusetzenden Potaschenlösung zu haben, macht man mit etwa $\frac{1}{2}$ Liter der Rohlauge eine vorläufige Probe, welche Menge Potaschenlösung zugesetzt werden muß, bis kein Niederschlag mehr entsteht.

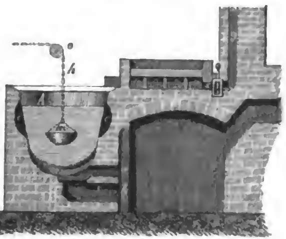
Zuweilen wendet man zum Brechen der Rohlauge auch schwefelsaures Kali anstatt der Potasche an. Die Anwendung des schwefelsauren Kalis verlangt zuerst eine Zersetzung der Magnesiasalze der Rohlauge durch Kalkmilch und nachheriges Abdampfen; auf Zusatz von schwefelsaurem Kali scheidet sich sodann schwefelsaurer Kalk aus ($CaO, NO_5 + KO, SO_3 = KO, NO_5 + CaO, SO_3$). Auch bei der Anwendung von Chlorkalium zum Brechen der Lauge entfernt man zuerst die Magnesiasalze mittelst Kalkmilch. Hierauf setzt man zu der decantirten Flüssigkeit die erforderliche Quantität eines Gemenges von Chlorkalium und Glaubersalz nach gleichen Aequivalenten. Hierdurch wird der Kalk als Gyps niedergeschlagen; das entstandene salpetersaure Natron setzt sich mit dem Chlorkalium zu Kalisalpeter und Kochsalz um.

Nach der Debrecziner Fabrikationsmethode [1]) nimmt man das Brechen mit Holzaschenlauge vor; die Lauge wird in kupfernen Kesseln bis fast zum Sieden erhitzt und dann mit der Aschenlauge gebrochen. Das gebrochene trübe Grundwasser wird jetzt in einen Laugenbehälter gepumpt und dort der Ruhe überlassen, bis es sich vollkommen geklärt hat. Das Erhitzen der Rohlauge bis auf eine dem Kochen nahe liegende Temperatur ist theoretisch völlig gerechtfertigt, denn einmal ist es unzweifelhaft, daß in erhitzten Lösungen alle chemischen Vorgänge schneller und energischer stattfinden, das andere Mal darf nicht vergessen werden, daß in der kalten Rohlauge stets eine gewisse Menge Kohlensäure sich findet, welche die Lösung einer entsprechenden Menge kohlensaurer Erden vermittelt, welche demnach erst bei dem später stattfindenden Versieden unlöslich ausgeschieden werden, während doch jede nachfolgende Operation um so besser von Statten gehen muß, je mehr Verunreinigungen durch die vorhergehende Operation abgeschieden wurden.

§. 38.
Versieden der Rohlauge.

Die von dem aus kohlensauren Erden bestehenden Absatz klar abgegossene Rohlauge besteht aus einer Lösung von salpetersaurem Kali, Chlorkalium und Chlornatrium, kohlensaurem Ammoniak und überschüssiger Potasche; außerdem finden sich darin färbende Stoffe, jedoch weniger als vorher. Das Versieden der Lauge geschieht in großen kupfernen Kesseln (Fig. 11), deren Anlage so gemacht ist, daß die Feuergase durch die den Kessel umgebenden Züge c, c unter die Vorwärmpfanne D und von da in den Schornstein q gehen. In einigen Fabriken benutzt man die entweichende Wärme noch zum Trocknen des Salpetermehls. In den Siedekessel läßt man durch einen Hahn so viel Rohlauge nachfließen, als durch das Kochen Wasser entweicht. In Debreczin setzt man das Sieden ununterbrochen 4 bis 5 Tage fort. Am dritten Tage etwa fangen die Chlormetalle (Chlornatrium, Chlorkalium) an sich auszuscheiden, der Arbeiter muß nun Sorge tragen, dieselben nicht anbrennen zu lassen, was zu Explosionen oder mindestens zu Störungen des Betriebes Anlaß geben könnte; zu diesem Zwecke wendet er


Fig. 11.



[1]) Joseph Szabó, Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt 1850. p. 340.

eine hölzerne, keilförmig zugeschärfte Stange an, mit deren Hülfe er die bereits ausgeschiedenen festen Theile umrührt. Nach jedesmaligem Umrühren schöpft er das Lockergewordene mit einem kupfernen Siebe heraus. Da sich dessen ungeachtet an den Wandungen des Kessels Kesselstein ansetzt, so wendet man jetzt fast allgemein den Pfuhleimer, d. h. ein flaches Gefäß m an, welches man mittelst einer Kette h in die Mitte der Lauge ungefähr zwei Zoll vom Boden des Kessels herabläßt. Der Pfuhleimer wird mit Backsteinen beschwert. Die ausgeschiedenen festen Theile setzen sich nämlich nicht sofort als Kesselstein ab, sondern bleiben einige Zeit in der Flüssigkeit suspendirt, indem sie von dem Boden des Kessels an den Wänden hinaufgetrieben werden, um von der Oberfläche in der Mitte wieder auf den Boden zu gelangen. Durch den Pfuhleimer wird nun das Herabfallen derselben auf den Boden verhindert, indem sich darin nach und nach alle festen Theile ansammeln. Da in dem Pfuhleimer kein Kochen stattfindet, so fallen auch die einmal hineingekommenen Theilchen nicht wieder heraus. Von Zeit zu Zeit wird dieses Gefäß emporgezogen und in einen über dem Kessel befindlichen, mit Löchern versehenen Kasten geleert, aus welchem die den festen Theilchen anhängende Lauge wieder in den Kessel zurückläuft. Das in dem Kessel Abgeschiedene besteht größtentheils aus kohlensauren Erden und Gyps.

Nachdem ein Theil der Verunreinigungen durch den Pfuhleimer entfernt worden ist, enthält die Lauge häufig noch Chlornatrium. Da dieses Salz nicht gleich dem Salpeter in heißem Wasser leichter löslich ist als in kaltem, so krystallisirt es schon während des Abdampfens heraus. Man entfernt dann den Pfuhleimer aus der Lauge; das Chlornatrium scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit und am Boden des Kessels aus und wird mit einem Schaumlöffel herausgenommen. Sobald das Kochsalz reichlich herauskrystallisirt, hat die Lauge die zum Krystallisiren erforderliche Stärke erreicht. Ist die Lauge in der That gar, so erstarrt ein Tropfen derselben, auf kaltes Metall gebracht, sogleich zu einer festen Masse. Man kann auch ein wenig der zu prüfenden Lauge in einen Blechlöffel schöpfen und sehen, ob nach der Abkühlung der Salpeter in Nadeln anschießt.

Die gare Lauge wird in besondere Bottiche gebracht und darin 5 bis 6 Stunden stehen gelassen; während dieser Zeit setzen sich noch mehr Unreinigkeiten ab, die Lauge klärt sich und kühlt zum Theil aus. Ist die Abkühlung bis auf etwa 60° vorgeschritten, so schöpft man die klare Lauge in kupferne Krystallisirgefäße. Nach zweimal 24 Stunden ist die Krystallisation beendigt; man trennt nun die Mutterlauge (Altlauge, Hecklauge), welche dem nächsten Rohsieden zugesetzt wird, von den Krystallen. Um die Trennung möglichst vollkommen zu bewerkstelligen, stellt man die Krystallisir-

gefäße in geneigter Lage, so daß je zwei und zwei gegen einander gekehrt sind, über ein untergestelltes hölzernes Gefäß, in welches sie abtropfen.

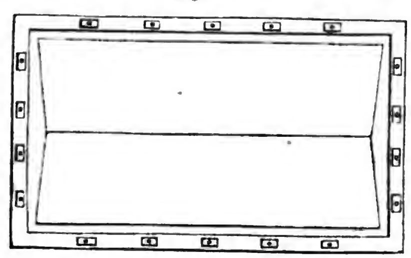
Wenn durch öfteres Zusetzen der Mutterlauge zu neuer Siedelauge die Mutterlauge endlich zu stark gefärbt erscheint, so ist es rathsam, sie der Salpetererde wieder zuzusetzen.

§. 39.
Läutern oder Raffiniren des Rohsalpeters.

Der Rohsalpeter (Salpeter vom ersten Sude, salpêtre brut, salpêtre de première cuite) ist gelbgefärbt und enthält durchschnittlich 20 Procent zerfließliche Chlormetalle, Erdsalze und Wasser. Die die Entfernung der Verunreinigungen bezweckende Operation nennt man das Läutern oder Raffiniren des Salpeters.

Das Raffiniren gründet sich darauf, daß der Salpeter in heißem Wasser sich weit leichter löst als die beiden Chlorüre Chlornatrium und Chlorkalium. Man bringt in einen Kessel 12 Centner (= 600 Liter) Wasser und löst darin 24 Centner Rohsalpeter bei gelinder Wärme auf; darauf erhitzt man die Lösung bis zum Sieden und trägt noch 36 Centner Rohsalpeter ein. Enthielt der Rohsalpeter 20 Procent Chloralkalien, so wird der Salpeter von der angewendeten Wassermenge in der Siedehitze gelöst, von den Chloralkalien bleibt dagegen ein Theil ungelöst zurück und wird aus dem Kessel herausgekrückt. Der auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich zeigende Schaum wird mit einer Schaumkelle abgenommen. Darauf sucht man die noch nicht abgeschiedenen organischen Stoffe durch Leim niederzuschlagen. Gewöhnlich rechnet man auf 1 Centner Rohsalpeter 3 Quentchen Tischlerleim, welche in etwa 2 Liter Wasser aufgelöst werden. Damit keine Krystallisation des Salpeters eintrete, setzt man der Flüssigkeit so viel Wasser zu, daß die Totalmenge desselben 20 Centner (1000 Liter) betrage. Der Leim reißt alle in der Flüs-

Fig. 12.



sigkeit schwimmenden Körper mit sich auf die Oberfläche, wodurch eine große Menge Schaum entsteht, der sofort abgenommen wird. Die Flüssigkeit wird nach dem Abschäumen etwa 12 Stunden auf der Temperatur von 88° erhalten und dann vorsichtig in die kupfernen Krystallisirbecken (Fig. 12 von oben,

Fig. 13.

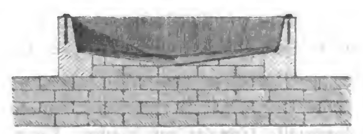


Fig. 13 im verticalen Durchschnitt dargestellt) geschöpft, deren Boden nach der Mitte zu abschüssig ist und an dem einen Ende höher steht als an dem anderen. In diesem Becken kühlt sich die Lauge ab und es würden sich große Salpeterkrystalle bilden, wenn man dies nicht absichtlich durch fortwährendes Umrühren mit Krücken verhinderte, wodurch Salpetermehl sich bildet. Die Bildung großer Krystalle zu hindern ist nothwendig, indem diese stets Mutterlauge einschließen, wodurch eine vollständige Reinigung des Salpeters unmöglich wird. In Folge der ununterbrochenen Bewegung der Flüssigkeit können sich nur kleine Krystalle bilden, denen nur von außen Lauge anhängt, von welcher sie durch die Arbeit des Waschens befreit werden.

Sobald nämlich das Salpetermehl sich zu bilden beginnt, wird es mit Krücken an die höheren Stellen des Krystallisirbeckens gezogen, wo es liegen bleibt, bis sich der größte Theil der Lauge an den tieferen Stellen gesammelt hat, aus welchen sie mit Schöpfkellen herausgenommen wird. Die Menge der Mutterlauge beträgt bei der oben angenommenen Quantität Salpeter 10—12 Centner. Das Salpetermehl kommt aus dem Krystallisirbecken in die Waschgefäße (Fig. 14 zeigt den verticalen Längenschnitt, Fig. 15 den verticalen Querschnitt, Fig. 16 die Ansicht von oben), kleine Tröge von

Fig. 14.

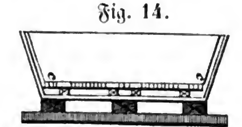


Fig. 15.

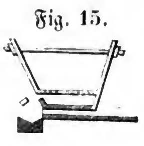
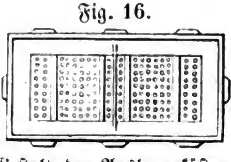


Fig. 16.



10 Fuß Länge und 4 Fuß Breite, von der Gestalt der Auslaugekästen, jedoch mit einem Doppelboden versehen, von welchen der innere durchlöchert ist. Seitlich befinden sich zwischen den beiden Böden mit Zapfen zu verschließende Löcher. Das Salpetermehl wird hierin mit 60 Pfund einer

gesättigten Lösung reinen Salpeters übergossen und bei geschlossenen Zapfen 2 bis 3 Stunden damit in Berührung gelassen; dann zapft man ab, läßt abtropfen und wiederholt diese Operation zweimal, erst mit 60 Pfund, dann mit 24 Pfund Salpeterlösung, indem man nach jedem Aufguß der Salpeterlösung mit einer gleichen Menge Wasser nachwäscht. Die zuerst ablaufenden Waschwässer, welche die Chloralkalien enthalten, werden beim Raffiniren des Rohsalpeters zugesetzt, die letzten Waschwässer — fast reine Salpeterlösungen — werden bei den ersten Waschungen anderen Salpetermehls angewendet.

Nachdem man das ausgewaschene Salpetermehl einige Zeit auf dem Waschkasten gelassen hat, wird es in einer Trockenpfanne bei gelinder Wärme getrocknet, gesiebt und verpackt. In Preußen bringt man es aus dem Waschkasten in den sogenannten Aufschüttekasten und dann auf Trockentafeln, welche mit Leinwand überzogen sind.

In der k. k. österreichischen Artillerie wird nach Schrötter ein Theil des doppelt raffinirten Salpeters zur Versendung und Aufbewahrung geschmolzen und in Stangen von 14 Zoll Länge, 6 Zoll Breite und 5 Zoll Dicke gegossen, von welchen eine jede ungefähr 25 Pfd. wiegt. 10,000 Ctr. in Stangen nehmen den Raum von 30,000 Ctr. Salpeter in Fässern ein. Durch diese Art der Aufbewahrung werden die Kosten der Verpackung geringer. Das Schmelzen des Salpeters geschieht in eisernen Kesseln unter öfterem Abschäumen der Oberfläche. Er darf weder zu heiß noch zu kalt in die Form gegossen werden; indem er im ersten Falle nicht aus der Form geht, im zweiten aber schuppig und unganz wird. Durch zu starkes Erhitzen würde der Salpeter theilweise zersetzt werden.

§. 40.

Die Ausbeute an geläutertem Salpeter beträgt im Durchschnitt 60 Proc. des Rohsalpeters oder 75 Proc. des im Rohsalpeter (mit 20 Proc. Chloralkalien) enthaltenen salpetersauren Kalis. Nach G. Werther würde man der Rechnung nach auf folgende Weise ein günstigeres Resultat erhalten: Der zu läuternde Rohsalpeter wird in 0,239 seines Gewichts siedendes Wasser eingetragen und auf die gewöhnliche Weise behandelt. Nach dem Abschäumen setzt man noch $^1/_{10}$ vom Gewicht des Rohsalpeters heißes Wasser zu der siedenden Salpeterlösung, läßt bis 97° erkalten und zapft dann in die Krystallisirgefäße.

Hat man z. B. 30 Ctr. Rohsalpeter mit 20 Procent Verunreinigung (14 Proc. Chlornatrium und 6 Proc. Chlorkalium), so lösen $358^1/_2$ Liter die im Rohsalpeter enthaltenen 24 Ctr. salpetersaures Kali und alles Chlorkalium, von den 420 Pfd. Kochsalz aber nur 287 Pfd.; es bleiben demnach

133 Pfd. ungelöst zurück. Setzt man nun zu den 358½ Liter der siedenden Lösung 150 Liter Wasser von 100° und läßt die Lösung bei 97° erkalten, so scheidet sich nichts aus. Bei 15° lassen aber die 508½ Liter 21 Ctr. 40 Pfd. (Zollgewicht) auskrystallisiren und behalten alle Chloralkalien gelöst. Die Ausbeute würde demnach sein 71,3 Proc. des Rohsalpeters und 89 Proc. des im Rohsalpeter enthaltenen salpetersauren Kalis.

In Preußen verarbeitet man behufs der Schießpulverfabrikation ostindischen Rohsalpeter, der nur 3—4 Proc. Verunreinigungen und 1½ bis 2 Proc. Feuchtigkeit enthält. Die Raffination ist deshalb weit einfacher, so daß der Verlust bei der Läuterung nur zwischen 5—7 Proc. beträgt.

§. 41.

In den Debrecziner Salpetersiedereien raffinirt man nach J. Szabó den gewaschenen Salpeter noch auf folgende Weise: Man löst ihn durch Kochen in Wasser. Um eine kleine Menge organischer Substanz abzuscheiden, giebt man, nachdem die Lösung erfolgt ist, zu derselben Kalkmilch, welche mit den organischen Stoffen theils auf der Oberfläche schwimmende, theils sich niederschlagende Verbindungen eingeht. Gegen das Ende hin wird fleißig abgeschäumt. Ist die Arbeit beendigt, so wird das Gefäß vom Feuer abgehoben, in ein anderes kühles Local getragen, dort noch heiß durch einen kupfernen Seiher in Krystallisirgefäße gegossen und letztere mit Strohdeckeln bedeckt. Der Kalkniederschlag setzt sich zuerst ab, darauf folgt der Salpeter, welcher an den Wänden eine Salzkruste bildet. Nachdem die Mutterlauge von den Krystallen entfernt worden ist, stürzt man die Krystallisirgefäße über die Strohdeckel. Der Salpeter bildet einen Salpeterstock von der Form der Krystallisirgefäße. Die graugefärbte Verbindung des Kalkes mit den organischen Substanzen wird abgeschabt, bis der weiße Salpeter zum Vorschein kommt. Der Salpeterstock wird nun in einen Keller gebracht und hier auf eine Lage von frischer Holzasche, auf welche Fließpapier ausgebreitet ist, gelegt und sechs Tage stehen gelassen. Durch die Capillarität der Unterlage werden die letzten Antheile von noch anhängender Mutterlauge entfernt; es scheint sogar ein schwaches Auswaschen der Krystalle durch die Feuchtigkeit der Kellerluft stattzufinden, etwa auf ähnliche Art, wie die Melasse des Hutzuckers während des Deckens durch eine Zuckerlösung entfernt wird. Die Salpeterstöcke werden hierauf in der Trockenstube getrocknet.

§. 42.

Darstellung des Kalisalpeters aus Chilisalpeter.

In neuerer Zeit stellt man sehr häufig Kalisalpeter aus dem Chilisalpeter dar. Wendet man zum Zersetzen des Chilisalpeters Potasche an, so

verfährt man nach Gentele auf folgende Weise: Von zwei Kesseln, welche übereinander stehen, enthält der obere Chilisalpeter, der untere eine äquivalente Menge Potasche. Sobald beide Lösungen sieden, läßt man die Lösung aus dem oberen Kessel in die Lösung in dem unteren fließen. Es fällt sogleich kohlensaures Natron nieder, das man ausschöpft, so lange es sich zeigt. Die rückständige Lauge läßt man endlich in Krystallisirgefäße fließen und bildet darin durch starkes Umrühren Salpetermehl, das wie gewöhnlich behandelt wird.

Wo Chlorkalium wohlfeil zu haben ist, zersetzt man den Chilisalpeter vortheilhaft durch dieses Salz. Man löst 1 Aequivalent Chilisalpeter und 1 Aequivalent Chlorkalium in der geringsten Menge siedenden Wassers; beim Erkalten krystallisirt der Salpeter heraus, während das Kochsalz in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt.

Landmann[1]) schlägt zur Zersetzung des Chilisalpeters Aetzkali vor ($NaO, NO_5 + KO = KO, NO_5 + NaO$). Man bringt zu einer Auflösung von 1 Aequivalent Aetzkali 1 Aequivalent Chilisalpeter; das Gemisch wird bis zum Sieden erhitzt, wobei anfänglich mit einer eisernen Krücke umgerührt wird, um das Auflösen des Natronsalpeters zu befördern. Darauf wird die Lösung bis zum Erscheinen eines Salzhäutchens abgedampft und sodann in ein tiefes Gefäß von Gußeisen gebracht, in welchem der größte Theil des entstandenen Kalisalpeters in kleinen Krystallen sich abscheidet. Durch nochmaliges Eindampfen der Lauge wird sämmtlicher Kalisalpeter erhalten. Die Aetznatronlauge wird so weit als möglich von den Salpeterkrystallen durch Abschöpfen getrennt; den Salpeter bringt man zum Abtropfen in ein eisernes cylindrisches Gefäß, dessen Boden und Wände durchlöchert sind.

§. 43.
Salpeterprobe.

Es ist äußerst wichtig, aber auch mit bis jetzt noch unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft, den Gehalt des Rohsalpeters an reinem salpetersauren Kali auf schnelle und sichere Weise zu bestimmen. In Frankreich ist schon seit Ende des vorigen Jahrhunderts die von Riffault angegebene Salpeterprobe angenommen, die sich darauf gründet, daß eine für eine bestimmte Temperatur gesättigte Lösung von reinem Salpeter bei dieser Temperatur keinen Salpeter mehr auflöst, wol aber Kochsalz, in der Regel die wesentlichste Verunreinigung des Salpeters. Gay-Lussac schlug vor, den zu prüfenden Salpeter, mit ½ Theil Kohle und 4 Theilen Kochsalz gemischt,

[1]) Landmann (1850), Dingl. polytechnisches Journal CXVII. p. 78.



zu glühen, damit das salpetersaure Salz in kohlensaures übergehe, und dieses letztere alsdann, in Wasser gelöst, nach seinem alkalimetrischen Verfahren zu untersuchen. Abel und Bloram wiesen neuerdings (1857) nach, daß die Probe von Gay-Lussac ungenaue Resultate gäbe, indem sich hierbei Cyankalium und cyansaures Kali bilde; sie ändern deshalb die Methode dahin ab, daß sie 1 Theil des zu prüfenden Salpeters mit $1^1/_2$ Theil Harz und 4 Theilen Chlornatrium innig gemengt glühen und dann mit dem $1^1/_3$fachen Gewicht an chlorsaurem Kali noch einmal allmälig erhitzen und den Rückstand alkalimetrisch untersuchen. Diese Probe trifft, wie Knapp treffend bemerkt, der Vorwurf, daß sie kaum weniger Zeit und Gewandtheit in der praktischen Chemie erfordert, als jede förmliche Analyse, daher sie für die Praxis nicht sehr geeignet ist. Dasselbe Urtheil könnte man auch über die von Gossart, Pelouze und Fremy empfohlenen Methoden der Salpeterprobe fällen, die sich auf die Umwandelung von Eisenoxydul in Eisenoxyd durch die aus dem Salpeter freigemachte Salpetersäure gründen.

Nach der schwedischen Salpeterprobe vom Oberdir. Schwarz in Stockholm, die man anwendet, um den von den Grundeigenthümern an die Krone abzuliefernden Salpeter zu probiren, schmilzt man den rohen Salpeter in einer Gießkelle über Kohlen und gießt ihn, sobald er fließt, in kleine Blechkästchen, so daß das erstarrte Stück wenigstens 1 Zoll dick ist. Ist der erstarrte Salpeter rein, so ist er im Bruche strahlig und zwar gewöhnlich grobstrahlig. Eine Beimengung von 1,25 Proc. macht diesen schon weniger grobstrahlig; ein Zusatz von 2,5 Proc. bildet in der Mitte des geschmolzenen Salpeters einen Streifen, welcher nicht strahlig ist; sind gar 3,33 Procent vorhanden, so zeigt der Salpeter nur noch an den Kanten einen strahligen Bruch. Diese Probe ist so schnell auszuführen, daß man bei Anwendung von drei Gießkellen bequem 30 Proben in einer Stunde machen kann. Ein Gehalt von 3 bis 4 Procent Natronsalpeter giebt nach R. Wild der Probe ein emailweißes Aussehen. Ist die schwedische Untersuchungsmethode zwar kurz, so ist sie auch nach Werther sehr ungenau und die Beurtheilung des Werthes einer Lieferung liegt ganz und gar in der Willkür des Einnehmers. Werther machte Mischungen von sehr reinem Salpeter mit Chlornatrium in Porcellanschalen geschmolzen und fand den Bruch bei $^1/_2$ Proc. Chlornatrium noch strahlig, aber schon weniger, als bei reinem Salpeter, namentlich war der Glasglanz der strahligen Krystallflächen des reinen Salpeters ganz verschwunden und hatte einer milchweißen Farbe Platz gemacht. Dasselbe zeigte sich in noch höherem Grade bei Gemengen, welche 1—1,5 Proc. Chlornatrium enthalten. Aber bei einem Gehalte von 2 Proc. ist der Kuchen schon ohne allen strahligen Bruch. Wo liegt nun der Grund der Abschätzung

des Rohsalpeters auf einen Gehalt zwischen $^1/_2$ und $1^1/_2$ Proc. Beimengung von Kochsalz? Es ist wol erklärlich, warum die schwedische Salpeterprobe nirgends anders Eingang gefunden hat, denn andere als tributpflichtige Lieferer würden sich die Feststellung des Werthes ihrer Lieferung nach dieser Methode schwerlich gefallen lassen.

§. 44.

In Oesterreich ist die vom Artillerieoberst Huß angegebene Prüfungsmethode des Rohsalpeters eingeführt. Sie beruht auf dem Satze, daß eine bestimmte Menge Wasser nur eine bestimmte Quantität Salpeter bei einer gewissen Temperatur gelöst enthalten kann. Man braucht daher nur durch Versuche zu bestimmen, bis zu welcher Temperatur Salzlösungen von verschiedener Concentration abgekühlt werden müssen, damit Salpeter sich auszuscheiden beginne, so ist man mit Hülfe folgender von Huß berechneter Tabelle im Stande, die Salpetermenge, welche in der zu untersuchenden Lauge enthalten ist, zu bestimmen.

Nachstehende von Huß auf empirischem Wege gefundene Tabelle giebt an in der zweiten Spalte die Salpetermengen, welche bei der nachstehenden Temperatur in 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten sein können, und in der dritten Spalte den Procentgehalt des untersuchten Salpeters an reinem Salpeter.

(Siehe Tabelle nächste Seite.)

Temperatur, bei welcher die Krystallbildung beginnt.	Salpetermenge in 100 Gewichtstheilen Wasser.	Procentgehalt des untersuchten Salpeters an reinem Salpeter.	Temperatur, bei welcher die Krystallbildung beginnt.	Salpetermenge in 100 Gewichtstheilen Wasser.	Procentgehalt des untersuchten Salpeters an reinem Salpeter.
C.			C.		
10,00	22,27	55,7	17,81	30,00	75,0
10,31	22,53	56,3	18,12	30,36	75,9
10,62	22,80	57,0	18,43	30,72	76,8
10,93	23,00	57,7	18,75	31,09	77,7
11,25	23,36	58,4	19,06	31,46	78,6
11,56	23,64	59,1	19,37	31,83	79,6
11,87	23,92	59,8	19,68	32,21	80,5
12,18	24,21	60,5	20,00	32,50	81,5
12,50	24,51	61,3	20,31	32,97	82,4
12,81	24,81	62,0	20,62	33,36	83,4
13,12	25,12	62,8	20,93	33,75	84,4
13,43	25,41	63,5	21,25	34,15	85,4
13,75	25,71	64,3	21,56	34,55	86,4
13,81	26,02	65,0	21,87	34,96	87,4
14,37	26,32	65,8	22,18	35,38	88,4
14,68	26,64	66,6	22,50	35,81	89,5
15,00	26,96	67,4	22,81	36,25	90,6
15,31	27,28	68,2	23,12	36,70	91,7
15,62	27,61	69,0	23,46	37,15	92,9
15,93	27,94	69,8	23,75	37,61	94,0
16,25	28,27	70,7	24,06	38,08	95,2
16,56	28,61	71,5	24,37	38,55	96,2
16,87	28,95	72,4	24,68	39,03	97,6
17,18	29,30	73,2	25,00	39,51	98,8
17,50	29,65	74,1	25,31	40,00	100,0

Das bei dieser Probe befolgte Verfahren ist folgendes: Man löst 40 Theile des zu untersuchenden Salpeters in 100 Theilen Wasser (am besten 10 Loth in 25 Loth), das früher bis auf 57° erwärmt wurde, senkt dann ein empfindliches Thermometer ein und beobachtet unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit die Temperatur, welche sie in dem Momente hat, in welchem der Salpeter in kleinen Krystallen sich abzuscheiden beginnt. Wäre z. B. der Salpeter ganz rein, so würde die Krystallbildung bei 25¼ C. beginnen; träte dagegen die Krystallisation erst bei 22,5° ein, so wären in den 100 Theilen Wasser nur 35,81 Theile Salpeter enthalten, was einem Gehalt von 89,5 Procent an reinem Salpeter in dem untersuchten Salpeter entspricht.

Es liegt auf der Hand, daß man bei dieser Methode von der Voraussetzung ausgeht, der Kochsalzgehalt des zu untersuchenden Salpeters sei ohne Einfluß auf die absolute Löslichkeit des reinen Salpeters in Wasser. Die Erfahrung lehrt aber, daß eine bestimmte Quantität Wasser mehr Salpeter aufnimmt, wenn es Kochsalz enthält, als wenn es rein ist. Nach Longchamp nehmen 100 Theile einer bei 18° C. gesättigten Lösung von Salpeter in reinem Wasser, wenn nacheinander 5, 10, 20, 25 Theile Kochsalz hinzugefügt werden, um 0,75, 1,27, 1,83 und 2,58 mehr Salpeter auf. Diese Mengen werden aber nach der Methode nicht erkannt. Für die Praxis ist jedoch der hieraus hervorgehende Fehler von keiner Bedeutung. G. Werther[1]) prüfte die österreichische Salpeterprobe und fand sie nicht genau. F. Toel[2]) hat sie dagegen vollkommen bewährt gefunden und glaubt bei ihrer Prüfung auf zweierlei aufmerksam machen zu müssen: a) es ist vor Allem nothwendig, das richtige und vorgeschriebene Verhältniß zwischen Wasser und Salpeter zu nehmen, b) unumgänglich erforderlich ist es ferner, daß das Thermometer, womit man arbeitet, ganz genau mit dem von Huß gebrauchten stimmt, oder, wenn das nicht der Fall ist, daß man sich durch Versuche mit reinen Salpeterlösungen vergewissert, wie groß der Unterschied ist.

G. Werther bedient sich sehr zweckmäßig zur Ermittelung des Chlorgehaltes, so wie des Schwefelsäuregehaltes titrirter Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Baryt. Die Lösungen sind so abgestimmt, daß jeder Theilstrich der Silberlösung 0,004 Gr. Chlor und jeder Theilstrich der Barytlösung 0,002 Gr. Schwefelsäure entspricht. Man kann nun entweder in derselben Lösung zuerst den Chlor- und hierauf sogleich den Schwefelsäuregehalt ermitteln, oder man kann in zwei besonderen Gläsern in verschiedenen Proben Chlor und Schwefelsäure bestimmen.

Chemisch reiner Kalisalpeter darf mit kohlensaurem Kali, Chlorbarium, salpetersaurem Silberoxyd und metantimonsaurem Kali keinen Niederschlag geben. Zieht Salpeter Feuchtigkeit aus der Luft an, so ist dies ein Zeichen, daß er beim Schmelzen, wenn ein solches stattgefunden hat, zu stark erhitzt und theilweise zerstört worden ist.

§. 45.

Anwendung des Kalisalpeters.

Der Salpeter wird zu den manchfaltigsten Zwecken angewendet; seine Hauptanwendungen sind folgende:

---

[1]) G. Werther (1851), Journal für prakt. Chemie LII. p. 305.

[2]) Fr. Toel (1856). Annal. der Chemie und Pharm. C. p. 78; Dingl. polytechn. Journal CXLII. p. 284.

1) zur Fabrikation des Schießpulvers;

2) zur Darstellung der englischen Schwefelsäure und der Salpetersäure;

3) in der Glasfabrikation zum Reinigen der Glasmasse;

4) als Oxydations- und Flußmittel bei verschiedenen Metallarbeiten; als Flußmittel verwendet man häufig ein Gemenge von Salpeter mit Weinstein (zweifach weinsaurem Kali), welches Gemenge zuweilen vorher erhitzt wird. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Theil Salpeter mit 2 Theilen Weinstein, so entsteht der schwarze Fluß, d. i. ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit feinzertheilter Kohle. Erhitzt man gleiche Theile Salpeter und Weinstein, so erhält man den weißen Fluß, d. i. ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit unzersetztem Salpeter. Beide Vorschriften werden in den Gewerben häufig benutzt; da aber der Salpeter bei der ersten Vorschrift sämmtlichen Sauerstoff, bei der zweiten einen Theil desselben einbüßt, so ist es einleuchtend, daß der schwarze Fluß zweckmäßiger durch Mengen von Potasche mit Ruß, der weiße Fluß durch Mengen von Potasche mit etwas Salpeter dargestellt werden kann. Der schwarze Fluß wird benutzt, wenn Metalle nur umgeschmolzen werden sollen, der weiße dagegen, wenn sich ein Theil der Metalle oxydiren soll;

5) zum Einpökeln des Fleisches neben Kochsalz und zuweilen auch Zucker;

6) zur Bereitung des Schnellflusses und Knallpulvers. Der Schnellfluß von Baumé (poudre de fusion) ist ein Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 1 Theil Schwefelpulver und 1 Theil Sägespänen (am besten von harzreichem Holze); bringt man in dieses Gemenge eine Silber- oder Kupfermünze, so schmilzt diese, weil sich leicht schmelzbare Schwefelmetalle (Schwefelsilber und Schwefelkupfer) bilden. Das Knallpulver (poudre fulminant, *fulminating powder*) ist ein Gemisch von 3 Theilen Salpeter, 2 Theilen kohlensaurem Kali und 1 Theil Schwefel, welches in einem Blechlöffel über der Lampe erhitzt, heftig explodirt, indem es durch seine ganze Masse hindurch auf einmal zersetzt wird und große Quantitäten von Gas sich entwickeln:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Salpeter } 3\,KO,\ NO_5\\ \text{Potasche } 2\,KO,\ CO_2\\ \text{Schwefel } 5\,S\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{Stickstoffgas } 3\,N\\ \text{Kohlensäuregas } 2\,CO_2\\ \text{Schwefelsaures Kali } 5\,KO,\ SO_3\end{array}\right.$$

7) als Düngemittel in der Landwirthschaft;

8) zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate.

§. 46.

Barytsalpeter.

Der Barytsalpeter (salpetersaurer Baryt, nitrâte ou azotâte barytique, *azotate of baryte*) BaO, NO_5 besteht in 100 Theilen aus

Baryt	58,67
Salpetersäure	41,33

und bildet farblose, durchsichtige und luftbeständige Octaëder und löst sich nicht in Alkohol, Salzsäure und Salpetersäure, schwer in Wasser. 1 Liter bei 15° gesättigte wässerige Lösung von salpetersaurem Baryt hat ein specifisches Gewicht von 1,0639 und enthält

salpetersauren Baryt	78,268
Wasser	985,709

1 Theil Barytsalpeter braucht demnach 12,6 Theile Wasser von 15° zu seiner Lösung, von kochendem dagegen nur 3—4 Theile.

Man erhält den Barytsalpeter auf folgende Weise: 1) Man übergießt kohlensauren Baryt (Witherit) mit 4—5 Theilen Wasser, erhitzt bis zum Sieden und setzt Salpetersäure hinzu, so lange als noch Aufbrausen stattfindet; man filtrirt die Flüssigkeit siedend heiß und läßt durch Abkühlen den Barytsalpeter herauskrystallisiren, den man durch Abwaschen und Umkrystallisiren vollständig reinigt; 2) man zersetzt das durch Reduction von Schwerspath mit Kohle erhaltene Schwefelbarium durch Salpetersäure; obgleich diese Methode vortheilhaft erscheint, so hat sie doch den Nachtheil, daß der Barytsalpeter mit kleinen Mengen von salpetersaurem Ammoniak verunreinigt ist, das sich durch gegenseitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Salpetersäure bildete; 3) man erhält ihn durch Zersetzen einer Auflösung von 4 Theilen Chlorbarium in 8 Theilen heißem Wasser, mit einer Auflösung von 3 Theilen Chilisalpeter in 3 Theilen heißem Wasser; es scheidet sich beim Erkalten Barytsalpeter aus, während Kochsalz in Lösung bleibt; 4) am einfachsten und billigsten erhält man den Barytsalpeter nach der gewöhnlichen Methode der Salpeterbildung (§. 29) aus kohlensaurem Baryt und zersetzenden Thiersubstanzen; es ist hierbei darauf zu sehen, daß die Salpetererde möglichst frei von Kalk sei.

Ich habe in neuerer Zeit vorgeschlagen, in gewissen Fällen den theuren Kalisalpeter durch den billigen Barytsalpeter zu ersetzen, so unter anderen bei der Bereitung des Schießpulvers, der Zündholzmasse, zum Reinigen der Glasmasse. Die Luftbeständigkeit und der Umstand, daß der Barytsalpeter kein Krystallwasser enthält, sind für seine künftige Benutzung wichtige Mo-

mente. Sein Aequivalent steht zu dem des Kalisalpeters in folgendem Verhältniß:

$$\underbrace{BaO, NO_5}_{\text{Barytsalpeter}} : \underbrace{KO, NO_5}_{\text{Kalisalpeter}} = 130{,}6 : 101{,}2.$$

Das Schießpulver

§. 47.

Allgemeines und Geschichtliches.

Das Schießpulver (poudre de guerre, poudre à tirer, *gunpowder*) ist, wie Jedermann weiß, ein gekörntes Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle. Die gewöhnliche Angabe, daß Berthold Schwarz gegen das Ende des 13. Jahrhunderts das Schießpulver erfunden habe, scheint um so weniger richtig zu sein, als man weiß, daß Salomon, König von Ungarn, bereits 1073 die Stadtmauern von Belgrad mit Kanonen beschießen ließ und daß man schon im 12. Jahrhundert das Pulver zum Sprengen des Gesteins am Rammelsberge bei Goslar anwendete. Die Chinesen sollen das Schießpulver schon in sehr früher Zeit (im 2. Jahrhundert unserer Zeitrechnung) gekannt, es aber nur zu Feuerwerk, nicht zum Kriegsgebrauch verwendet haben. Man ist gegenwärtig der Ansicht, daß das Schießpulver zuerst durch die Saracenen aus Afrika nach Europa kam und hier im 13. und 14. Jahrhundert in seiner Zusammensetzung verbessert worden ist, was mit der Zeit, in welcher B. Schwarz gelebt haben soll, so ziemlich übereinstimmt. Außer den Chinesen waren auch andere Völker Asiens mit dem Schießpulver weit früher bekannt, als die Europäer. So sollen die Kanonen schon im Jahre 1008 unter den Hindus im Gebrauche gewesen sein. Unter der Regierung des Humajum verstanden die Muhamedaner schon den Gebrauch der Artillerie. Die Portugiesen fanden nach ihrer Landung (1498) in den Händen der Eingeborenen Indiens schon Schießgewehre. Auf der Bibliothek zu Oxford befindet sich unter den Handschriften des Doctors Mead das Buch eines Marcus Gräcus mit dem Titel *περὶ τῶν πυρῶν*, welches aus der Mitte des 9. Jahrhunderts stammen soll; in diesem Buche findet sich ein Gemisch von 2 Pfund Kohle, 1 Pfund Schwefel und 6 Pfund Salpeter als: *ignes ad comburendos hostes* angegeben. Diese Vorschrift benutzte Albertus Magnus, welcher in seinen Schriften von der Bereitung und Anwendung des Schießpulvers ganz nach den Angaben des Marcus Gräcus spricht. Selbst-

ständiger scheint **Roger Baco** das Schießpulver gekannt zu haben. In dem 14. Jahrhundert begann der Gebrauch des Schießpulvers sich in den europäischen Heeren zu verbreiten.

§. 48.

An ein möglichst vollkommen zusammengesetztes und hergestelltes Schießpulver stellt man folgende Anforderungen:

1) das Gemenge muß aus solchen Mengenverhältnissen von Salpeter, Schwefel und Kohle bestehen, daß es bei der Explosion entweder ganz oder doch zum größten Theil in gasförmige Producte übergeht oder wenigstens alle Bestandtheile des Schießpulvers, bei denen es überhaupt möglich und zweckdienlich ist, Gasform annehmen;

2) die Ausdehnung der entwickelten Gase muß die möglichst größte sein, d. h. die Zersetzungstemperatur die möglichst höchste;

3) die Entwickelung der Gase darf jedoch nicht mit solcher Schnelligkeit stattfinden, daß dadurch eine mechanische Zerstörung der Feuerwaffe herbeigeführt wird; es ist Gleichmäßigkeit der Verbrennung erforderlich;

4) der nach der Explosion des Pulvers bleibende Rückstand soll das Material der Feuerwaffe nicht oder nur wenig chemisch angreifen;

5) das Pulver muß lange Zeit aufbewahrt werden können, ohne sich freiwillig zu zersetzen;

6) es muß weit transportirt werden können, ohne dabei erhebliche Mengen von Staub zu liefern.

Unter den Salzen, welche die Eigenschaft besitzen, mit Schwefel, Kohle und ähnlichen Substanzen gemengt, beim Erhitzen zu verpuffen, giebt es nur zwei, nämlich die **chlorsauren** und die **salpetersauren Salze**. Erstere sind wegen der starken Explosionen, welche während ihres Mengens mit brennbaren Körpern stattfinden können und wegen der Gefahr bei der Herstellung des Gemenges von der Anwendung zur Pulverfabrikation ausgeschlossen worden. Von den salpetersauren Salzen eignen sich nur zwei zur Bereitung des Schießpulvers, nämlich der **Kalisalpeter** und der **Barytsalpeter**. Obgleich gewisse salpetersaure Salze, wie der Natronsalpeter, bei gleichem Gewichte größere Gasmengen liefern, das Ammoniaksalz sogar gänzlich in Gase und Dämpfe zerfallen würde, so muß von der Anwendung dieser Nitrate deshalb abgesehen werden, weil sie ein feuchtwerdendes, sogar zerfließliches Pulver geben würden. Der Kali- und der Barytsalpeter verdanken ihre Anwendbarkeit zur Pulverfabrikation dem Umstande, daß sie bei geringen Herstellungskosten an der Luft unverändert bleiben, kein Krystallwasser enthalten und Zersetzungsproducte liefern, unter denen kein Wasser-

dampf auftritt. Der Kalisalpeter ist im Allgemeinen bis jetzt das einzige in der Pulverfabrikation angewendete Nitrat. Versuche in größerem Maßstabe mit Barytsalpeter haben ein ziemlich günstiges Resultat gegeben, indem das größere Atomgewicht des Baryts im Vergleich zu dem Kali durch das höhere specifische Gewicht des ersteren compensirt wird.

Auch die Kohle ist nicht durch einen anderen brennbaren Körper zu ersetzen, indem keiner der letzteren Oxydationsproducte giebt, welche, wie die der Kohle (das Kohlenoxyd und die Kohlensäure), bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig bleiben; selbst der Schwefel, allein und ohne Kohle angewendet, würde, obgleich er bei der Oxydation gasförmige schweflige Säure bildet, nicht anzuwenden sein, weil beim Abbrennen eines Gemisches von Schwefel und Salpeter sich nur sehr wenig schweflige Säure, dagegen schwefelsaures Kali, demnach ein fester Körper, bilden würde. Wozu ist nun der Schwefel nothwendig? Ein Gemisch von Kohle und Salpeter brennt nach dem Anzünden von selbst fort, es entweichen Stickstoffgas, Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas, während als Rückstand kohlensaures Kali bleibt ($KO, NO_5 + 3 C = KO, CO_2 + CO_2 + CO + N$); ein großer Theil der gasförmigen Producte (nämlich 1 Aequivalent CO_2 und 1 Aequivalent O des Kalis) kommt demnach nicht zur Realisation und bleibt im festen Rückstande. Setzt man nun aber zu jenem Gemenge Schwefel, so verbindet sich derselbe mit dem Kalium zu Schwefelkalium, während 1 Aequivalent Kohlensäure frei wird, sich ferner ein zweites Aequivalent Kohlensäure durch Oxydation des Kohlenoxydes durch den Sauerstoff des Kalis bildet ($KO, NO_5 + 3 C + S = KS + 3 CO_2 + N$). Der Schwefel ist durch keinen andern brennbaren Körper, höchstens durch das seltene Selen, zu ersetzen. Derselbe ist jedoch nicht blos unentbehrlich als ein chemisch wichtiger Bestandtheil, sondern auch vortheilhaft für den mechanischen Zusammenhang des Schießpulvers.

§. 49.

Wie aus dem Vorstehenden erhellt, besteht wol hinsichtlich der quantitativen Mischung der Pulverbestandtheile kein Zweifel darüber, daß man zur Herstellung eines normalen Schießpulvers (Kriegs- und Jagdpulver) auf 1 Aequivalent Kalisalpeter 1 Aequivalent Schwefel verwenden müsse, damit unter Abgabe sämmtlicher 6 Sauerstoffäquivalente des Salpeters, 1 Aequivalent Einfach-Schwefelkalium (KS) sich bilde. Jede größere Menge von Schwefel wirkt nachtheilig, indem er entweder bei seinem Uebergange in Dampfform Wärme oder bei seiner Oxydation zu Schwefelsäure Sauerstoff bindet; außerdem wirkt freier Schwefel durch Bildung von Schwefelmetall

zerstörend auf das Material des Gewehres oder Geschützes ein. In Bezug auf die Quantität der Kohle könnte es zweifelhaft sein, ob man auf 1 Aequivalent Salpeter 6 oder nur 3 Aequivalente Kohle anzuwenden hätte, wenn es blos auf das Volumen des erzeugten Gases, nicht aber auch auf die bei der Zersetzung des Schießpulvers stattfindende Temperatur ankäme.

Ein Schießpulver, zusammengesetzt aus 1 Aequivalent Salpeter, 1 Aequivalent Schwefel und 3 Aequivalenten Kohle besteht aus

			in 100 Th. aus:	
1 Aequ.	Kalium	= 39,2	74,84 Th.	Salpeter
1 „	Schwefel	= 16,0	11,84 „	Schwefel
1 „	Stickstoff	= 14,0	13,32 „	Kohle (Nr. I)
6 „	Sauerstoff	= 48,0	100,00	
3 „	Kohlenstoff	= 18,0		
		135,2		

Mit dieser Zusammensetzung stimmt die des besten Jagd- und Flintenpulvers überein. Die ordinären oder Bergwerkspulver (Sprengpulver) enthalten auf gleiche Aequivalente Salpeter und Schwefel 6 Aequivalente Kohle; es besteht demnach ein solches Pulver (Nr. II) aus:

			in 100 Th. aus:	
1 Aequ.	Kalium	= 39,2	66,03 Th.	Salpeter
1 „	Schwefel	= 16,0	14,05 „	Schwefel
1 „	Stickstoff	= 14,0	23,52 „	Kohle (Nr. II)
6 „	Sauerstoff	= 48,0	100,00	
6 „	Kohlenstoff	= 36,0		
		153,2		

Die Producte der Verbrennung lassen sich durch folgendes Schema verdeutlichen:

Bei Nr. I.

1 Aequ. Kalisalpeter KO, NO_5			1 Aequ. Schwefelkalium KS
1 „ Schwefel S	geben		1 „ Stickstoffgas N
3 „ Kohle 3 C			3 „ Kohlensäuregas 3 CO_2

Bei Nr. II.

1 Aequ. Kalisalpeter KO, NO_5		1 Aequ. Schwefelkalium KS
1 „ Schwefel S	geben	1 „ Stickstoffgas N
6 „ Kohle 6 C		6 „ Kohlenoxydgas 6 CO.

100 Gewichtstheile des Schießpulvers Nr. I geben nach der Verbrennung:

Kohlensäure 48,8 Th.
Stickstoffgas 10,4 „
59,2 Th. Gas;

Nr. II dagegen:

Kohlenoxyd	54,8 Th.
Stickstoffgas	9,2 „
	64 Th. Gas.

Wenn es demnach nur auf die Anzahl der Gasvolumina ankäme, so müßte das Pulver Nr. II den Vorzug verdienen. Dennoch hat sich die Praxis seit den ältesten Zeiten für das Pulver Nr. I ausgesprochen, da bei der Zersetzung des Schießpulvers nicht nur das Gasvolumen, sondern auch die dabei stattfindende Wärmeentwickelung in Betracht zu ziehen ist.

Bei gewissen Sorten Sprengpulver, wo eine nachtheilige Einwirkung des überschüssigen Schwefels nicht zu befürchten ist und die Wohlfeilheit einen hauptsächlich zu berücksichtigenden Factor bildet, ist das Mengenverhältniß der Pulverbestandtheile der Art, daß neben Zweifach-Schwefelkalium gleiche Aequivalente Kohlenoxyd und Kohlensäure sich bilden:

1 Aequ. Kalisalpeter KO, NO_5	geben	1 Aequ. Zweif.-Schwefelkal. KS_2
2 „ Schwefel 2 S		1 „ Stickstoffgas N
4 „ Kohle 4 S		2 „ Kohlensäuregas $2\ CO_2$
		2 „ Kohlenoxydgas 2 CO.

Andere Sätze, wie das französische Jagdpulver, bestehen und geben bei der Zersetzung:

8 Aequ. Kalisalpeter $8\ KO, NO_5$	geben	6 Aequ. Einf. Schwefelkalium KS
6 „ Schwefel 6 S		8 „ Stickstoffgas 8 N
23 „ Kohle 23 C		21 „ Kohlensäuregas $21\ CO_2$
		2 „ kohlens. Kali $2\ KO, CO_2$.

§. 50.

Außer den erwähnten gasförmigen Zersetzungsproducten (Kohlensäure und Stickstoff) bilden sich kleine Mengen von salpetriger Säure, Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff, nach A. Vogel[1]) auch kleine Quantitäten von Ammoniak, wol auf Kosten des in der Kohle enthaltenen Wasserstoffs. Gay-Lussac erhielt aus 1 Volumen Schießpulver (Nr. I) 450 Volumina Gas; 100 Vol. desselben bestanden aus

Kohlensäure	53 Vol.
Kohlenoxydgas	5 „
Stickstoffgas	42 „

[1]) A. Vogel (1855), Wagner's Jahresbericht 1856 p. 89.

Chevreul fand die Verbrennungsgase bestehend aus

Kohlensäure	45,41
Stickstoff	37,53
Stickstoffoxyd	8,10
Kohlenwasserstoff	0,59
einem aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Gase	8,37.

Bunsen fand ein preußisches Jagdpulver zusammengesetzt aus

Salpeter			80,029
Schwefel			10,379
Kohle, bestehend aus	C	9,382	9,592
	H	0,039	
	O	0,162	
	Asche	0,009	
			100,000.

Er erhielt bei der Zersetzung von 0,491 Grm. dieses Pulvers:

Stickstoff	43,49 Kubikcentim.	=	0,054 Grm.
Kohlensäure	46,91 „	=	0,092 „
Kohlenoxyd	9,60 „	=	0,012 „

100,00 Kubikcentimeter bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand. Der Pulverrückstand betrug 0,460 Grm. und bestand aus:

schwefelsaurem Kali	0,151
kohlensaurem Kali	0,136
Schwefelkalium	0,010
unverbrannter Kohle	0,005.

§. 51.

Es wurde §. 49 angegeben, daß 100 Th. Schießpulver von der Zusammensetzung ($KO, NO_5 + S + 3 C$) 59,2 Th. Gas, aus 48,85 Th. Kohlensäure und 10,36 Th. Stickstoff bestehend, gäben. Um sich die Wirkung dieser Gasmengen veranschaulichen zu können, müssen dieselben auf Raumtheile reducirt werden:

48,85 Grm. Kohlensäure = 24664,2 Kubikcentim. bei 0° u. 760 Millim.
10,36 „ Stickstoff = 8171,6 „ „ „ „ „ „

Nimmt man das specifische Gewicht des Schießpulvers = 1 an, so geben demnach

100 Vol. Pulver = 32835,8 Vol. Gas.

Da das kubische Gewicht des Pulvers etwas geringer ist als 1, etwa 0,9, so ist das Volumen von 100 Gewichtstheilen Pulver $\frac{100}{0,9} = 111,1$. 1 Volumen Pulver giebt also $\frac{32835,8}{111,1} = 296$ Volumen Gas bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand. Gehen wir von der Voraussetzung aus, die bei der Zersetzung des Pulvers stattfindende Temperatur sei 1200° Celsius, so werden die 296 Volumen Gas dadurch ausgedehnt um das 1 + 0,003665.t-fache (wobei 0,003665 den Ausdehnungscoëfficienten der Gase und t die Temperatur bedeutet), d. h. um das

$$1 + 0,003665 \,.\, 1200 = 5,398\text{-fache.}$$

Die 296 Volumen Gas werden demnach zu 1597,8 Volumen bei 1200° C. und 760 Millimeter Barometerstand. Diese Berechnung ruht indessen auf ziemlich unsicherer Basis, da immer eine Quantität Pulver sich der Zersetzung entzieht; sich ferner außer der Kohlensäure und dem Stickstoffgas Kohlenoxyd, salpetrige Säure und Wasserdämpfe ꝛc. bilden, die in obiger Berechnung nicht berücksichtigt werden konnten; es außerdem noch nicht festgestellt ist, ob der Ausdehnungscoëfficient der Gase bei der Temperatur der Zersetzung des Pulvers unverändert bleibt; man endlich die Expansion der Gase nicht kennt, die sich in einem geschlossenen und gewissermaßen mit einem Ventil versehenen Raume entwickeln und unter dem Drucke des Geschosses stehen. Angenommen auch, alle diese Umstände wären ermittelt und die Zersetzung des Pulvers ginge genau nach der theoretischen Zusammensetzung vor sich[1]), so ist doch in der Praxis die Fabrikation eines solchen Pulvers unausführbar, denn lassen sich auch Kalisalpeter und Schwefel mit Leichtigkeit chemisch rein darstellen, so ist dies doch mit dem Kohlenstoffe nicht möglich.

§. 52.

Die Mischung der Bestandtheile des Schießpulvers war zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten nicht immer gleich. Die älteste bekannte Mischung bestand aus

Salpeter	75,0
Schwefel	12,5
Kohle	12,5

---

[1]) Favre hat in neuerer Zeit (1853) hervorgehoben, daß die Explosivkraft des Pulvers durch zwei Factoren, die Menge der entwickelten Gase und die bei der Zersetzung gebundene Wärmemenge, bedingt sei. Bei dem gewöhnlichen Schießpulver geht von der Verbindungswärme der Kohle zu Kohlensäure und des Kalis aus dem Salpeter zu Schwefelkalium die ganze Verbindungswärme des Stickstoffs und Kaliums mit Sauerstoff zu Salpeter ab.

Obgleich man wiederholt dieses Verhältniß zu ändern suchte, kehrte man stets wieder auf dasselbe zurück. Das Verhältniß der Menge des Salpeters zu der des Schwefels und der Kohle ist in dieser Zusammensetzung wie 6 : 1 : 1, ein Verhältniß, welches die Erfahrung als das zweckmäßigste anerkannt hat. Nach den Versuchen von Proust bleibt bei der Zersetzung eines Gemenges von 6 Theilen Salpeter mit weniger als 1 Theile Kohle salpetrigsaures Kali im Rückstande, mit mehr als 1 Theile Kohle war dagegen die Wärmeentwickelung geringer. Die Menge des aus einer bestimmten Quantität Pulvers von verschiedener Zusammensetzung erzeugten Gases ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Salpeter	70	73,2	75	76,2
Schwefel	12	12,2	12,5	12,8
Kohle	18	14,6	12,5	11,0
	100	100,0	100,0	100,0.
Erzeugtes Gas in Kubikzollen	107	100	113	112.

Es geht daraus hervor, daß das Verhältniß von 6 : 1 : 1 auch das Maximum an Gasen giebt. Dieses Verhältniß auf 100 Theile Salpeter berechnet, giebt 16,66 Theile Kohle und 16,66 Theile Schwefel.

Nachstehende Tabelle giebt die Mischungsverhältnisse bekannter Pulverfabriken an:

(Siehe Tabelle nächste Seite.)

Nummer der Reihenfolge.	Pulversorte.	Auf 100 Th. Salpeter	
		Kohle.	Schwefel.
1.	Preußisches Kriegspulver, nach Werther . . .	18,0	15,3
2.	Desgleichen, ältere Angabe	20,0	13,3
3.	Desgleichen, andere Angabe	17,0	15,3
4.	Oesterreichisches Musketen- und Stückpulver . .	17,3	15
5.	,, Sprengpulver	35,4	30,6.
6.	,, Geschützpulver	23,6	22,2
7.	Italienisches Kriegspulver	15,8	15,8
8.	,, Jagdpulver	24,8	11,7
9.	,, Sprengpulver	17	25,7
10.	Englisches Kriegspulver (Waltham-Abbaye) . .	20,0	13,3
11.	,, Pulver von Dartford	22,7	10,7
12.	,, ,, ,, Tunbridge	19,1	12,5
13.	,, ,, ,, Hounslow	17,9	10,2
14.	Französisches Jagdpulver v. Angouleme u. Le Bouchet	17,5	12,5
15.	,, rundes Pulver von Essonne . . .	21,6	13,5
16.	,, Handelspulver	32,2	29,0
17.	,, Sprengpulver	29,0	32,2
18.	,, Kriegspulver	15,4	12,8
19.	,, Jagdpulver (1848)	15,4	12,8
20.	,, Le Bouchet-Jagdpulver (andere Angabe)	16,4	11,7
21.	,, Grenelle-Pulver	15,7	15,7
22.	Poudre royale	17,5	12,5
23.	Champy-Pulver	24,75	6,25
24.	Desgleichen, rundes	21,6	13,5
25.	Pulver von Curtis und Harvey	16,3	11,8
26.	Württembergisches Kanonenpulver	16,0	17,2
27.	Kurfürstlich hessisches Kriegspulver	18,2	18,2
28.	Württembergisches Flintenpulver	14,3	19,8
29.	Hannöversches Kriegspulver	15,2	25,3
30.	Großherzoglich hessisches Flintenpulver . . .	14,5	21,2
31.	Großherzoglich hessisches Kanonenpulver . . .	14,4	20,4
32.	Bayerisches Flintenpulver	16,5	16,5
33.	Bayerisches Kanonenpulver	16,0	16,9
34.	Amerikanisches Kriegspulver	16,6	16,6
35.	Spanisches Kriegspulver	14,1	16,7
36.	Schwedisches Kriegspulver	19,7	11,8
37.	Desgleichen, andere Angabe	21,3	12,0
38.	Berner Kriegspulver	18,4	13,1
39.	Russisches Kriegspulver	20,0	13,3
40.	Chinesisches Kriegspulver	19,2	13,2

Die Verschiedenheit in den Angaben über die Zusammensetzung des Schießpulvers in vorstehender Tabelle mag zum Theil in einer Abänderung des Mischungsverhältnisses, zum Theil aber auch in ungenauen Analysen ihren Grund haben. Bedenkt man, daß in vielen Fabriken eine Kohle angewendet wird mit durchschnittlich 93,04 Procent Kohlenstoffgehalt, in anderen mit 84,88 Procent Kohlenstoffgehalt, so ergiebt sich, daß zu einer Angabe der Zusammensetzung des Pulvers auch die genaue Angabe der Kohlenstoffmenge der Kohle gehört.

Weltzien[1]) fand mit Berücksichtigung der Zusammensetzung der Kohle und des Wassergehaltes des Schießpulvers folgende Zusammensetzung:

Kanonenpulver.

		Badisches.	Preußisches.	Bayerisches.	Französisches.
Salpeter		72,94	73,58	72,50	73,74
Schwefel		12,01	12,45	12,62	13,60
Wasser		2,25	1,89	1,62	2,88
Kohle	Kohlenstoff	10,65	10,12	11,73	10,29
	Wasserstoff	0,49	0,83	0,73	0,58
	Stickstoff und Asche	1,66	1,33	1,35	—
		100,00	100,00	100,00	101,09

Jagdpulver.

		Deutsches.	Englisches.
Salpeter		76,95	79,36
Schwefel		11,52	10,63
Wasser		3,60	0,90
Kohle	Kohlenstoff	9,58	8,76
	Wasserstoff	0,48	0,60
	Stickstoff und Asche	—	—
		102,13	100,25.

§. 53.

Materialien zur Fabrikation des Schießpulvers.

Die Materialien zur Fabrikation des Schießpulvers, Salpeter, Schwefel und Kohle, müssen von der größten Reinheit sein.

Der Salpeter muß frei von Chlornatrium und salpetersaurem Natron sein (vergl. §. 43). In Frankreich treibt man bei der Raffination des Rohsalpeters die Reinigung so weit, bis der Salpeter, mit einer titrirten Lösung

[1]) Weltzien (1854), Ann. der Chemie und Pharm. XC. p. 137.



von salpetersaurem Silberoxyd geprüft, nur noch einen Gehalt von $^1/_{3000}$ Kochsalz anzeigt. Auf dem königlichen Pulverwerke zu Waltham-Abbaye bei London geht die Raffination bis zu dem Grade, daß er auf Silberlösung kaum merklich reagirt.

Der zur Pulverfabrikation benutzte Schwefel ist Stangenschwefel, welcher zu Marseille aus sicilianischem Schwefel durch Destillation dargestellt worden ist. Er ist von den nachtheiligen Beimengungen, Arsen und Selen, befreit und ist nur mechanisch durch Abfälle von den Wänden der Destillirräume (Schwefelkammern) und durch die Verpackung verunreinigt. Man reinigt ihn durch Umschmelzen in emaillirten eisernen Gefäßen, Abschäumen und Abschlagen der unteren Rinde nach dem Erkalten. Man läßt den geschmolzenen Schwefel langsam erstarren, damit er krystallinisch werde, in dessen Folge er die spätere Zerkleinerung erleichtert. Rohe Schwefelblumen sind wegen ihres Gehalts an schwefliger Säure und Schwefelsäure zur Pulverfabrikation nicht anwendbar, eben so wenig der aus Lösungen gefällte Schwefel (Schwefelmilch), welcher häufig nach dem Verbrennen einen nicht flüchtigen Rückstand giebt. Obgleich Schwefelblumen und Schwefelmilch durch sorgfältiges Auswaschen genügend rein darzustellen wären, so ist es doch in ökonomischer Beziehung zweckmäßiger, sich des destillirten Schwefels zu bedienen. Der Schwefel soll, wie bereits erwähnt, nicht nur bei der Zersetzung des Pulvers eine chemische Wirkung ausüben, er soll auch die Consistenz des Pulvergemenges vermehren und das Zerfallen desselben verhindern.

§. 54.

Die zur Pulverfabrikation nöthige Kohle muß sorgfältig ausgewählt werden, weil hauptsächlich von der Kohle die Eigenschaften des Schießpulvers abhängen, da nach Werther zur Zersetzung des mit Schwefel gemengten Salpeters 3 Aequivalente oder 13,3 Procent Kohlenstoff (nicht Kohle) erforderlich sind. Die in der Pulverfabrikation angewendete Kohle ist aber kein reiner Kohlenstoff, sondern enthält außer Aschenbestandtheilen auch noch Wasserstoff und Sauerstoff, welche bei der Herstellung der Kohle niemals vollständig beseitigt werden können und außerdem nicht ohne Nachtheil für andere, für die Pulverherstellung erforderliche Eigenschaften der Holzkohle bis zum Minimum ausgetrieben werden dürfen. Die wasseranziehende Eigenschaft der Holzkohle wird je nach dem Darstellungsverfahren vergrößert oder verringert. Die Hygroskopicität der Kohle ist theils eine Folge ihrer porösen Beschaffenheit, theils auch in dem Vorhandensein von kohlensaurem Kali zu suchen. Eine größere Menge jener Beimengungen der Holzkohle, welche bei

der Explosion Gasform annehmen, vermag den Effect des Schießpulvers dergestalt zu vergrößern, daß ein nachtheiliger Einfluß auf die Wände des Gewehres oder Geschützes wahrzunehmen ist. Von dem specifischen Gewichte der angewendeten Holzkohle hängt zum großen Theile die Geschwindigkeit ab, mit welcher bei der Entzündung des Pulvers die Zersetzung durch die ganze Masse sich verbreitet, es hängt ferner davon auch das specifische Gewicht des Pulvers ab; bekanntlich ist das specifische Gewicht, wie aus §. 51 folgt, von großem Einflusse auf die Gasmenge, die sich durch die Zersetzung des Pulvers erzeugt.

Die Art und das Alter des Holzes, die Verkohlungsmethode und die bei derselben angewendete Temperatur sind, wie aus dem B. I. p. 648—658 Angeführten hervorgeht, Factoren, die bei der Pulverfabrikation von Wichtigkeit sind. Ein durchweg rationelles Verfahren der Fabrikation des Schießpulvers ist begreiflicherweise dann erst möglich, wenn es gelungen sein wird, eine Methode der Verkohlung einzuführen, welche nach Belieben durch ein und denselben Brand homogene Kohlen von constanter Beschaffenheit und bestimmtem Kohlengehalt liefert. Alsdann wird es möglich sein, die Menge des Schwefels und Salpeters mit dem Kohlenstoff der Kohle in atomistische Beziehung zu bringen und Pulver zu fabriciren, welche einander gleich und fest bestimmten Verbindungen ähnlich sind, deren Effect, gleich wie bei stöchiometrisch zusammengesetzten Körpern, im Voraus bestimmt und erkannt werden kann. „Die bis jetzt befolgten Fabrikationsmethoden des Pulvers hat uns die Alchemie als Erbstück überliefert; es ist nunmehr Zeit, daß die Chemie der Gegenwart diese Methode mit den Fortschritten der Wissenschaft in Einklang bringe.“ (Violette.)

§. 55.

Um eine für die Pulverfabrikation taugliche Kohle darzustellen, hat man die möglichst vollständigste Entfernung von Wasserstoff und Sauerstoff und die Erreichung des größten specifischen Gewichtes anzustreben. Ersteres läßt sich durch anhaltende und hohe Temperatur, letzteres durch die Anwendung von hartem Holze erreichen. Da eine derartige Kohle schwer zu zerkleinern ist und an Leichtentzündlichkeit verloren hat, so zieht man ein weiches Holz und eine daraus dargestellte schwarze Kohle vor, welche von dem zur Verkohlung benutzten lufttrocknen Holze gegen 25 bis 26 Gewichtsprocente beträgt. In einigen Ländern wendet man in der Pulverfabrikation die Roth- oder Röstkohle (charbon roux; Bd. I. p. 656) an, in anderen Ländern zieht man die schwarze Kohle vor. Um die Aschenmenge der Kohle zu vermindern, wird das zu verkohlende Holz in der Periode geschnitten, in

welcher die geringste Saftcirculation stattfindet; es werden ferner dabei alle diejenigen Theile entfernt, welche, wie die Rinde, die jüngeren Zweige und die Blätter, durch reichlichen Gehalt an Mineralbestandtheilen sich auszeichnen. Man will es auch vortheilhaft gefunden haben, das Holz jahrelang der Witterung ausgesetzt zu lassen oder in fließendes Wasser zu legen oder endlich mit Wasserdämpfen zu behandeln.

Unter den Vegetabilien eignen sich zur Pulverkohle am besten solche Substanzen, welche, wie Flachs und Hanf, ausgebildete Bastfasern besitzen. In England verkohlt man vorzugsweise Holz von Weiden, Erlen und Faulbaum (in der Pulverfabrik von Waltham-Abbaye dient die Kohle von Weiden und Erlen zum Kanonenpulver, die von Faulbaum zu feinem Jagdpulver), in Belgien und Frankreich fast nur Faulbaumholz, aber auch Holz der Linde, Erle, Weide, Pappel und Roßkastanie, in Oesterreich Hundsbeer-, auch Erlen- und Haselholz, in Preußen Faulbaumholz, in Spanien Flachs, Hanf, Weinreben, Weiden, Oleander und Taxus, in Italien nur Hanf, in Schweden Erlenholz.

Das von Proust angewendete Mittel, um eine Kohle auf ihre Anwendbarkeit zur Pulverfabrikation zu prüfen, bestand in folgendem: Er mengte 12 Gran Kohle und 72 Gran Salpeter und brachte das Gemenge in eine kleine kupferne Röhre; oben auf das Gemenge schüttete man etwas Jagdpulver und befestigte an den oberen Rand der Röhre eine Korkscheibe, welche die Röhre auf einem mit Wasser gefüllten Gefäße schwimmend erhielt. Nach ihm verbrennt ein Gemenge von 72 Gran Salpeter mit

12 Gran Kohle von	in Sekunden	und hinterläßt einen Rückstand von
Hanfstengel	10	12 Gran
Goldwurz	10	12 „
Weinrebe	12	20 „
Kichererbsenstengel	13	21 „
Fichtenholz	17	30 „
Faulbaumholz	20	41 „
Spindelbaumholz	21	27 „
Haselstaude	23	30 „
Maisstengel	25	38 „
Kastanienholz	26	36 „
Nußbaumholz	29	33 „
Maiskörner	55	43 „
Koks	50	45 „
Zucker	70	48 „

Kohlen von Stärkemehl, Cerealien, Reis, Haidekraut und sogenannten Proteinsubstanzen (Eiweiß, Blut 2c.), Leder, demnach jede thierische Kohle verbrennen nicht mehr in der Röhre. Alle Gräser sind, weil sie große Men-

gen von Kieselerde enthalten, von der Anwendung zur Pulverkohle ausgeschlossen. Wie in der Pulverfabrik zu Spandau ausgeführte Versuche gezeigt haben, beruht der nachtheilige Einfluß von der Kohle beigemengtem Glanzruß auf einem Vorurtheil. Steinkohle, Braunkohle, Anthracit, Graphit und Koks sind in Folge ihrer Dichtigkeit in der Pulverfabrikation nicht anwendbar.

§. 56.

Die Darstellung der Pulverkohle kann nicht in Meilern vorgenommen werden, weil die Erde, womit man die Meiler bedeckt, sich mit der Kohle vermengen und dadurch große Nachtheile herbeiführen würde. Man verkohlt deshalb in Gruben, Oefen oder durch Destillation.

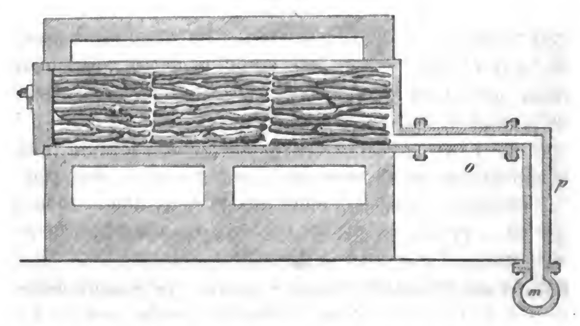
Die Verkohlung in Gruben findet nur noch selten Anwendung. Die Kohlenausbeute ist sehr verschieden; nach Dumas geben 400 Bündel Holz zu 15 Kilogr. (zusammen 6000 Kilogr. Holz) 950 — 1000 Kilogr., demnach 16 — 17 Procent Pulverkohle. In Frankreich verkohlt man das Holz in gußeisernen Kesseln, welche nach dem Verlöschen der Flamme mit einem Deckel aus Eisenblech verschlossen werden. In Spanien stellt man die Kohle durch Verkohlen von Hanf in Gruben, ehedem auch in Töpfen, welche man bis an den oberen Rand in die Erde eingrub, her. In dem Dorfe Toboso verfertigte man früher zu diesem Behufe große Töpfe von 100 bis 200 Centnern Capacität.

In Preußen verfährt man nach Werther auf nachstehende Weise: Die von der Rinde befreiten Zweige von gleicher Dicke und ziemlich gleichem

Fig. 17.

Alter werden in lufttrockenem Zustande, in welchem sie ungefähr 14 bis 15 Procent Wasser enthalten, in gußeisernen Cylindern, welche horizontal in einen Ofen eingemauert sind, der Verkohlung unterworfen. Je zwei dieser Cylinder liegen über einer Feuerung. Fig. 17 zeigt den Aufriß, Fig. 18 den Querdurchschnitt eines solchen Verkohlungsofens. Die Cylinder liegen

Fig. 18.



an drei Stellen auf dem Mauerwerke auf und werden von der Flamme umspielt. Die vordere Cylinderöffnung wird durch den mit der Handhabe h versehenen Deckel A geschlossen und durch die Spreizen c fest angedrückt. Von dem Boden des Cylinders geht auf der anderen Seite ein rechtwinkeliges Rohr o p ab, durch welches die gasförmigen und flüssigen Producte der trocknen Destillation entweichen. Letztere condensiren sich und fließen durch einen langen Kanal m nach einem Reservoir. Ein jeder Cylinder wird mit mehr als 2 Centnern Holz beschickt, welches bei allmälig gesteigerter Temperatur in 10—12 Stunden verkohlt ist. Gegen das Ende der Operation wird die Verbindung des Cylinders mit dem Kanal m aufgehoben, damit die flüchtigen Producte ungehindert entweichen können, außerdem würde sich die Kohle mit einer asphaltähnlichen Masse überziehen und dadurch schwer entzündlich werden. Sobald der Cylinder bis zur Lufttemperatur abgekühlt ist, füllt man die Kohlen in luftdicht verschließbare Blechkasten und läßt sie darin bis zum vollständigen Erkalten. Die Ausbeute an Kohle beträgt im Durchschnitt 25 Procent vom Gewicht des lufttrocknen Holzes.

In der königlichen Pulverfabrik zu Waltham-Abbaye bei London verkohlt man das Holz in Cylindern von starkem Eisenblech, welche nach der Füllung in gußeiserne Retorten von entsprechender Größe geschoben werden, deren je drei in einem Ofen horizontal eingemauert sind. Die aus einem Rohransatze der

innern Retorten ausströmenden Gase und Dämpfe gelangen in ein entsprechendes Rohr der äußeren Retorten und werden so in die Oefen geleitet, woselbst sie verbrennen und zur Heizung mit beitragen. Nach beendigter Destillation zieht man die beweglichen Retorten aus den unbeweglichen heraus und stürzt die Kohle noch rothglühend in große Blechcylinder, welche dann sogleich verschlossen werden und worin die Kohle bis zum völligen Erkalten bleibt.

§. 57.

Wenn man gleich nach vorstehender Methode eine von mechanischen Verunreinigungen, wie z. B. Sand, gänzlich freie Kohle gewinnt und die gasförmigen und flüssigen Producte (Holzessig, Theer u. s. w.) verwerthen kann, so sind doch mit der Anwendung der Cylinderverkohlung folgende Mängel verknüpft: das Holz wird ungleichmäßig in den verschiedenen Theilen des Verkohlungscylinders erhitzt, weshalb man aus einem und demselben Verkohlungscylinder stärker und schwächer gebrannte Kohlen erhält (nach Violette findet man darunter Kohlen mit 70 und solche mit 76 Procent Kohlenstoffgehalt); auch bleibt ein kleiner Theil der flüssigen Verbrennungsproducte in dem Cylinder zurück, welche durch die fortgesetzte Einwirkung der Wärme in eine schwer entzündliche glänzende Kohle verwandelt werden, die sich an den Holzkohlenstückchen festsetzt. Da man in den meisten Pulverfabriken diese durch Glanzruß verunreinigten Kohlen für ungeeignet zur Pulverfabrikation hält und deshalb ausscheidet, entsteht ein Verlust am Ertrage.

Die genannten Nachtheile scheint man nach Violette[1]) zu umgehen, wenn man das Holz durch überhitzten Wasserdampf in schwarze Kohle verwandelt. Der dabei angewendete Apparat ist Bd. I. p. 598 abgebildet und beschrieben. Violette erhielt bei der Verkohlung der einzelnen Holzarten die in nachstehender Tabelle angegebenen Kohlenmengen:

(Siehe Tabelle folgende Seite.)

---

[1]) Violette (1851), Journal für prakt. Chemie LIV. p. 313; Dingl. polytechn. Journal CXXI. p. 102.

Verkohlung verschiedener Holzarten:

Nr.	Verkohlung bei 300°. Holzart, bei 150° getrocknet.	Procentische Ausbeute an Kohlen.	Nr.	Verkohlung bei 300°. Holzart, bei 150° getrocknet.	Procentische Ausbeute an Kohlen.
1	Kork	62,80	37	Johannisbeerstrauch	35,66
2	Ebenholz	54,30	38	Mispelbaum	35,57
3	Vermoderte Weide	52,17	39	Kirschbaum	35,53
4	Satiney	52,00	40	Espe	34,87
5	Holz von Herculanum	49,69	41	Baguenaudier (Blasenbaum)	34,85
6	Stroh	46,99	42	Epheu	34,75
7	Eiche	46,09	43	Weißdorn	34,70
8	Taxus	46,06	44	Platane	34,69
9	Mahagoni	44,89	45	Aepfelbaum	34,69
10	Bois de lettre	44,25	46	Ulme	34,59
11	Eisenholz	43,75	47	Hainbuche	34,44
12	Wachholder	43,07	48	Eller	34,40
13	Guajac	41,86	49	Berberis	34,28
14	Meerfichte	41,48	50	Stechginster	34,24
15	Pappel (Blätter)	40,95	51	Birke	34,17
16	Pappel (Wurzel)	40,90	52	Pflaumenbaum	34,06
17	Fichte (pin sauvage)	40,75	53	Sykomore	33,76
18	Agaricus (salicis)	40,64	54	Ahorn	33,75
19	Buchsbaum	40,44	55	Weide	33,74
20	Alizier	40,35	56	Faulbaum	33,61
21	Lärchenbaum	40,31	57	Robinia	33,42
22	Palmbaum	39,49	58	Cornus sanguinea	33,36
23	Thuja canad.	39,44	59	Ginster	33,33
24	Hanfstengel	39,22	60	Esche	33,28
25	Clematis	38,83	61	Quittenbaum	33,28
26	Binsen	38,46	62	Haselstaude	32,79
27	Kokosbaum	37,93	63	Vogelbeerbaum	32,70
28	Baumwolle	37,41	64	Stechpalme	32,21
29	Hollunder	37,31	65	Hartriegel	32,05
30	Aylanthe	37,27	66	Schneeball	32,03
31	Hagebuttenstrauch	37,21	67	Birnbaum	31,88
32	Geisblatt	36,96	68	Linde	31,85
33	Spindelbaum	36,60	69	Flieder	31,84
34	Weinstock	36,53	70	Bignonia	31,33
35	Kastanienbaum	36,06	71	Pappel (Stamm)	31,12
36	Cytisus	36,01	72	Kastanienbaum	30,86

§. 58.

Ueber die Darstellung von Pulverkohle mit Hülfe von Wasserdämpfen hat neuerdings E. Kahl[1]) Versuche angestellt. Das Material der Pulvermühle in Dresden ist theils Faulbaum-, theils Erlenholz. Die Faulbaumkohle dient zur Fabrikation von Kriegspulver, die Erlenkohle zur Fabrikation von Exercirpulver zu blinden Schüssen. Von Faulbaumholz wendet man Stämmchen von 1 bis 2 Zoll Durchmesser an, welche von Rinde und Bast befreit und hierauf ein bis zwei Jahre in Schuppen aufbewahrt werden, ehe man sie verkohlt. Die Verkohlung des Holzes erfolgt in der Dresdner Pulvermühle im Allgemeinen nach dem gewöhnlichen Verfahren in Cylindern von Schwarzblech, man steigert die Temperatur sehr allmälig und heizt so lange, bis Theer und Holzessig ziemlich aufgehört haben sich zu bilden, die abziehenden Gase von weißer Farbe sind und mit weißer Flamme brennen. Dies tritt nach 6 bis 7 Stunden, vom Beginn der Verkohlung an gerechnet, ein; man entfernt dann das Feuer vom Roste, schließt die Zugöffnungen und läßt die Kohle je nach Maßgabe der Witterung noch 16 bis 24 Stunden in den Cylindern, worauf sie gänzlich abgekühlt ist. Die so erhaltene Pulverkohle bildet lange, stumpfeckige, feste, glatte Stücke von dunkler Schieferfarbe, ist mit vielen Querrissen versehen, aber ohne Längenrisse, bricht, ohne zu splittern und zeigt auf dem Bruche noch deutlich das Fasergewebe des Holzes, ist leicht zerreiblich und zieht auf blauem Papier einen dunkelschwarzbraunen Strich; sie brennt ruhig und ohne Rauch mit einem sehr kleinen blauen oder gelblichen Flämmchen. Der Ertrag des lufttrockenen Faulbaumholzes an Kohle schwankt zwischen 26,4 und 28,5 Procent und beträgt im Mittel 27,4 Procent.

E. Kahl fand, daß an der Luft gelegene Kohle aus der Luft Gase (hauptsächlich Sauerstoff) in solcher Menge aufnahm, daß in der bei 150° getrockneten Faulbaumkohle auf 93,02 Theile Kohle noch 2,82 Theile Gase vorhanden waren, welche selbst bei 270° nicht entfernt werden konnten. Daß diese Gasmenge von wesentlichem, jedenfalls von günstigem Einflusse auf den Effect des Pulvers sein muß, liegt auf der Hand.

Die in der Dresdner Pulvermühle erhaltene Faulbaumkohle hat folgende Zusammensetzung:

[1]) E. Kahl (1856), Journal für prakt. Chemie LXVII. p. 385; Dingl. polytechn. Journal CXLI. p. 292.

Ort, woher die Kohlen entnommen.	Zusammensetzung, mittlere.		Gesammtmittel.	
Kohlen von vorn und oben im Cylinder; Temperatur niedrig	Kohlenstoff	81,94		
	Wasserstoff	3,27		
	Sauerstoff	13,41		
	Asche	1,38		
Kohlen aus der Mitte des Cylinders	Kohlenstoff	90,74	Kohlenstoff	87,96
	Wasserstoff	2,60	Wasserstoff	2,64
	Sauerstoff	5,03	Sauerstoff	7,82
	Asche	1,63	Asche	1,58
Kohlen von hinten und unten im Cylinder; Verkohlungstemperatur am höchsten	Kohlenstoff	91,20		
	Wasserstoff	2,06		
	Sauerstoff	5,02		
	Asche	1,72		

Die hieraus ersichtliche ungleiche Zusammensetzung der Kohlen eines Brandes übt auf die Beschaffenheit des Schießpulvers keinen nachtheiligen Einfluß aus. Man mengt nämlich die Kohlen von verschiedenen Stellen des Cylinders und führt dadurch in das Schießpulver eine Kohle von gleicher mittlerer Zusammensetzung ein.

Die aus Faulbaumholz durch Dampf von 350° dargestellte schwarze Kohle (a) zeichnet sich durch Weichheit, Zerreiblichkeit und dadurch vor der Cylinderkohle aus, daß keine Spur von Glanzruß sich an derselben vorfindet. Das Gewicht derselben betrug 30,2 bis 30,4 Procent vom Gewicht des lufttrockenen Holzes. Der Volumenertrag berechnet sich zu 59,27 Procent Faulbaumkohle, bei höherer Temperatur als 350° durch Dampf dargestellt, zeigte sich in allen Theilen des Cylinders von gleicher Zusammensetzung, sowol bei der Eintrittsstelle des Dampfes (b), als auch bei der Austrittsstelle des Dampfes aus dem Cylinder:

Zusammensetzung der Kohlen (Dampfkohlen):

	a.		b.	c.
Kohlenstoff	76,00	75,06	82,95	82,91
Wasserstoff	3,91	4,09	3,10	3,26
Sauerstoff	18,58	19,51	12,28	11,98
Asche	1,51	1,34	1,67	1,85

Es folgte überhaupt aus den vergleichenden Versuchen Kahl's, 1) daß die Dampfverkohlung eine vollkommen gleichmäßig zusammengesetzte schwarze Kohle liefert, während die schwarzen Cylinderfaulbaumkohlen im Kohlenstoff-

gehalt schwanken; 2) daß bei Anwendung von überhitzten Wasserdämpfen zur Darstellung von schwarzer Kohle die flüchtigen Destillationsproducte vollständig aus dem Apparate entfernt werden, so daß keine Spur von Theer und Glanzruß in derselben zu finden ist, während bei der Cylinderverkohlung stets die ausgesuchten Stücke in den Rißflächen noch mit Glanzruß bedeckt sind. Die ungleichmäßige Zusammensetzung der Kohlen hat im Königreiche Sachsen bis jetzt nicht Veranlassung gegeben, mit der Cylinderverkohlung unzufrieden zu sein. Selbst der Mittelertrag von 27,4 Procent fordert eher zur Beibehaltung, als zur Abschaffung der Cylinderverkohlung auf. Im Allgemeinen fordern wol weder der Ertrag noch die Eigenschaften von Dampf- und Cylinderkohlen auf, sich für die eine oder die andere Art der Verkohlung mit Bestimmtheit zu entscheiden; die Entscheidung kann demnach nur von den Fabrikationskosten abhängen.

§. 59.

Bei der durch die Cylinderverkohlung dargestellten, destillirten Kohle wechselt die Zusammensetzung je nach der angewendeten Verkohlungstemperatur. Es hat sich durch zahlreiche Versuche herausgestellt, daß man aus dem verschieden procentigen Rückstand nach der Verkohlung auf die Zusammensetzung der Kohle schließen kann. In den Pulverfabriken Preußens ist nach Werther die Kohlenausbeute in Procenten aus lufttrockenem Holze der Ausdruck für die mit den gewünschten Eigenschaften für die Pulverfabrikation versehene Kohle. Die Zusammensetzung der Pulverkohlen ist folgende:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Nach Abzug der Asche, Kohlenstoff.
25procentige Kohle	89,73	2,79	3,922	93,04
26procentige „	87,847	3,05	5,354	91,26
27procentige „	85,392	3,113	7,774	88,7
28procentige „	81,341	2,9	9,947	86,36
29procentige „	81,155	2,889	11,092	85,3
31procentige „	79,939	3,495	10,742	84,88

Die Rothkohle, meist eine 35- bis 40procentige Kohle, enthält 70 bis 72 Procent Kohlenstoff.

§. 60.

Die mechanische Darstellung des Pulvers.

Die mechanische Darstellung des Pulvers zerfällt in folgende acht Operationen:

1) das Pulverisiren der Materialien;
2) das Mischen derselben;
3) das Anfeuchten des Pulversatzes;
4) das Verdichten desselben;
5) das Körnen und Sortiren des Pulvers;
6) das Poliren desselben;
7) das Trocknen und
8) das Ausstäuben des Pulvers.

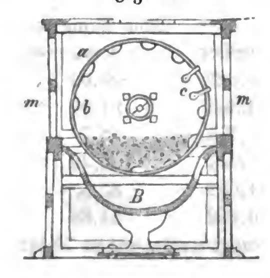
I. Das Pulverisiren der Materialien.

Das Pulverisiren oder Zerkleinern der Materialien kann auf dreierlei Weise geschehen, entweder

a) durch die Pulverisirtrommeln, oder
b) durch Walzmühlen, oder endlich
c) durch Stampfmühlen.

a) das Zerkleinern der Materialien mit Hülfe der **Pulverisirtrommeln** (Breihtrommeln) wurde zuerst am Ende des vorigen Jahrhunderts in Folge des außerordentlichen Bedarfs an Schießpulver durch die französischen Revolutionskriege angewendet. Es eignet sich dieses Verfahren (Revolutionsverfahren) sehr gut zum Pulverisiren der Pulverbestandtheile, indem es bequem ist, fördert und keinen Staub erzeugt. Die dazu angewendeten Trommeln (Fig. 19 zeigt den Querdurchschnitt des Apparates) bestehen aus zwei starken Holzscheiben a, welche durch Bretter zu einem hohlen Cylinder verbunden sind. Im Innern befinden sich vorspringende Leisten b, durch welche die herabfallenden Kugeln aufgehalten werden. Die Trommel ist inwendig mit Leder überzogen. Man bringt die zu pulverisirende Substanz mit einer gewissen Anzahl bronzener Kugeln von 1/4 Zoll Durchmesser durch die Thüre c in die Trommel, die auf einer Axe ruht, um dieselbe drehbar ist und sich in dem hölzernen Kasten m, m befindet, an dessen unterer Seite ein Schlauch angebracht ist, durch welchen die pulverisirte Substanz in ein untergestelltes Faß B gelangt. Damit die Bronzekugeln in der Trommel bleiben und nicht mit herausfallen, wird anstatt der massiven Thüre c ein grobes Sieb eingesetzt.

Fig. 19.

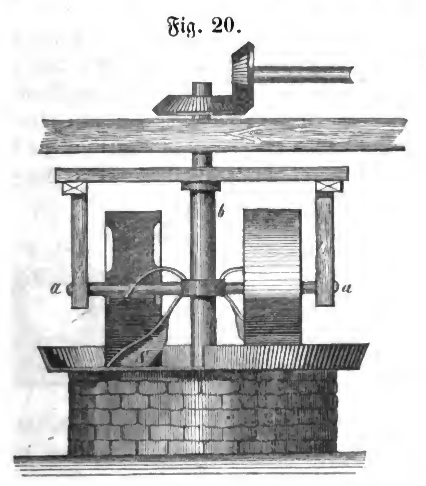


Man pulverisirt nun Kohle und Schwefel (jeden dieser Körper für sich), da der in Gestalt von Salpetermehl erhaltene Salpeter schon die nöthige

Feinheit besitzt. Nach Werther werden in Preußen 160 Pfund Schwefel oder Kohle bei 10 Umdrehungen in der Minute mit 200 Bronzekugeln in drei Stunden zerkleinert. 100 Pfund Kohle enthalten etwa $5^1/_2$ Loth von den Kugeln abgescheuerte Bronze beigemengt. Der für sich nur schwierig zu pulverisirende Schwefel wird mit einer kleinen Menge Salpeter zusammen zerkleinert.

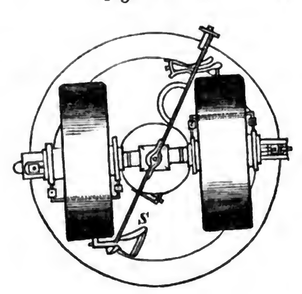
b) Die Zerkleinerung durch Walzmühlen mit vertical auf einem Bodensteine umlaufenden schweren Walzen ist gegenwärtig sehr gebräuchlich. Die Einrichtung dieser Mühlen wird aus Fig. 20 und Fig. 21 deutlich

Fig. 20.



werden. Der Bodenstein aus grauem dichten Kalksteine ist im Boden eingelassen. In seiner Mitte dreht sich eine verticale Axe b, an welcher sich zwei horizontale Arme a, a befinden. Letztere dienen senkrecht liegenden Mühlsteinen oder Läufern (aus Kalkstein oder Marmor oder sehr hartem Holz oder Kupfer oder Gußeisen, im letztern Falle mit einem Ringe aus Bronze umgeben) zu Axen, so daß dieselben auf dem Bodensteine wie Räder im Kreise umlaufen.

Fig. 21.



Sie wirken demnach nicht nur drückend, sondern auch schleifend und zerreißend. Der Durchmesser der Mühlsteine beträgt 3 bis 7 Fuß, ihr Gewicht 3 bis 50 Centner. Angebrachte Schaber S bringen die Masse stets wieder in die Bahn der Steine zurück.

Die Walzmühlen waren in Deutschland schon im Anfange des achtzehnten Jahrhunderts bekannt. In Schweden wurden durch Knutberg im Jahre 1754 hölzerne Walzen mit Messingreifen zum Zerkleinern der Pulvermaterialien angewendet. In Irland benutzte man dagegen eiserne, mit einem Messingkranze umgebene Walzen, auf deren Umfange vier glatte mit vier gefurchten Theilen abwechselten.

c) Die Zerkleinerung durch Stampfmühlen geschieht gegenwärtig nur noch in kleineren Fabriken. Die Stampfen (Fig. 22), von denen in der Regel 10—12 in einer Reihe nach einander durch eine Daumenwelle gehoben werden, sind von Holz (Ahorn- oder Weißbuchenholz) und mit einem Schuh aus Bronze b versehen. Um ihr Gewicht zu verringern und die größte Wucht in den unteren Theil zu verlegen, sind sie ausgekehlt. Die Stampfen haben

Fig. 22.

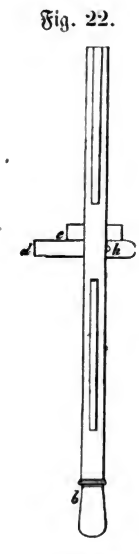
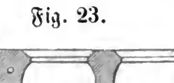


Fig. 23.



bei einer Länge von 8 Fuß ein Gewicht von ungefähr 1 Centner und machen in der Minute 40 bis 60 Stöße. Die Däumlinge der Radwelle greifen unter die Hebeplatte d, h, welche vermittelst e in c befestigt wird. Die Stampflöcher sind in einem Troge von Eichenholz (dem Grubenstock) birnenförmig (Fig. 23) ausgemeißelt. Die birnenförmige Gestalt dieser Löcher bewirkt, daß die während des Stampfens an den Wänden sich hinaufziehende Masse immer wieder herunterfalle. Damit die Stampflöcher durch das Stampfen nicht zerstört werden, sind die Löcher im Boden mit einem Futter aus Hainbuchenhirnholz bekleidet. In jedem Loche stampft man 16 bis 20 Pfund Substanz auf einmal.

In der Schweiz wendet man anstatt der Stampfen Hämmer an, welche bis 85 Schläge in der Minute machen.

Bei der Anwendung der Stampfmühlen fällt die spätere Operation des Mengens und Verdichtens weg und wird der Pulversatz bis zum Körnen fertig geliefert.

Auf dem königlichen Pulverwerke zu Waltham-Abbaye bildet das Pulvern der einzelnen Pulverbestandtheile keine besondere Operation. Nachdem die Materialien durch eiserne Walzen gröblich zerdrückt und in einer Mengetrommel innig vermischt sind, schreitet man sogleich zu der Bearbeitung unter Mühlsteinen.

§. 61.

Das Mengen der Materialien und das Anfeuchten des Satzes.

Das Mengen der gepulverten Materialien geht in den Mengtrommeln vor sich, welche sich von den Breihtrommeln (§. 60) dadurch unterscheiden, daß sie aus Leder bestehen. Das Mengen dauert mit 200 Pfund Satz und 300 Pfund Bronzekugeln etwa 3 Stunden bei 10 Umdrehungen in der Minute. In den Fabriken, in denen man Walzmühlen oder Stampfmühlen anwendet, schließt sich das Mengen sofort an das Pulverisiren an. Der Satz wird mit 1—2 Proc. Wasser befeuchtet, was gewöhnlich durch eine an der Are der Walze angebrachte und mit einem Ventil versehene Gießvorrichtung bewerkstelligt wird. Eine salbenähnliche Beschaffenheit deutet die Vollendung des Mengens an. Man verbindet zuweilen das Pulverisiren der Kohle und des Schwefels in Trommeln mit dem Mengen des Satzes in Walzmühlen.

Bei Anwendung von Stampfmühlen werden Schwefel und Kohle, welche vorher für sich durch 1000 Stöße zerkleinert worden sind, mit dem Salpeter gemischt und eine Zeit lang bearbeitet. Nach 2000 und später nach 4000 Stößen wird der Inhalt der Stampflöcher ausgewechselt, es werden wieder 4000 Stöße gegeben u. s. f., bis nach Verlauf von elf Stunden 40,000 Stöße gegeben worden sind. Man wiederholt das Auswechseln des Inhalts 6—8 mal.

Dort, wo man sich der Trommeln zum Mengen der Materialien bedient, folgt auf das Mengen die Operation des Anfeuchtens. Zu diesem Zwecke kommt der trockne Satz aus den Trommeln in einen hölzernen Kasten, über welchem sich ein siebähnlich durchlöchertes Rohr befindet, durch welches von Zeit zu Zeit der Satz mit Wasser besprengt wird, bis derselbe, wobei mit einem Holzspatel wiederholt umgerührt wird, 8—10 Procent Wasser enthält.

§. 62.

Das Verdichten des Satzes.

Wenn, wie erwähnt, in den Stampfmühlen das Verdichten mit dem Mengen zusammenfällt, so ist bei Anwendung von Trommeln und Walz-

mühlen eine besondere Operation, das Verdichten des Satzes nothwendig. In den französischen und preußischen Pulvermühlen geschieht die Verdichtung durch Zusammenpressen des Satzes zwischen zwei Walzen von 2 Fuß Durchmesser, von welchen die untere von Holz, die obere von Bronze ist. Zwischen beiden Walzen bewegt sich ein Tuch ohne Ende, auf welches an der einen Seite der befeuchtete Satz gelegt wird. Auf der anderen Seite kommt derselbe als Pulverkuchen von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Zoll Dicke und dem Ansehen und fast der Härte des Thonschiefers heraus.

Der Pulversatz erhält durch die sehr langsame Umdrehung der Walzen einen Druck von 400 bis 500 Centnern.

In Waltham-Abbaye bedient man sich zum Verdichten hydraulischer Pressen. Das Pulver, so wie es aus den Vorbereitungsmaschinen kommt, wird zwischen bronzene Platten von $2^1/_2$ Fuß im Quadrat, von welchen 44 Stück zu gleicher Zeit in die Presse kommen, gebracht. Der Druck wird bis auf 700 Tonnen (= 1,568,000 Pfund) getrieben, so daß jeder Quadratzoll eine Pressung von 1742 Pfund erhält. Nach beendigter Pressung findet man das Pulver bis auf $^1/_3$ der früheren Dicke comprimirt.

Die Operation des Verdichtens ist für die Eigenschaften des Pulvers von großer Wichtigkeit. Je stärker der dabei angewendete Druck ist, desto mehr wirksame Bestandtheile, bis zu einer gewissen Grenze, befinden sich in einem bestimmten Volumen und desto größer ist die bei der Zersetzung entwickelte Gasmenge. Je größer die Zusammenpressung ist, desto langsamer zersetzt sich das Pulver, desto niedriger ist die Temperatur und demnach auch die Ausdehnung der Gase. War das Pulver dagegen nur einem sehr schwachen Drucke ausgesetzt, so wird das Pulver in seiner ganzen Masse plötzlich zersetzt und wirkt explodirend.

§. 63.

Das Körnen des Pulverkuchens und das Sortiren des Pulvers.

Das Körnen des Pulverkuchens geschieht entweder

1) durch Siebe, oder
2) durch Walzen (Congreve'sche Methode), oder
3) nach dem Verfahren von Champy.

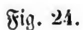
Die Körnmethode in Sieben geschieht auf folgende Weise: Die Siebe selbst bestehen aus runden hölzernen Rahmen, zwischen welchen mit Löchern versehenes Pergament eingespannt ist. Die Löcher haben verschiedene Dimensionen, als

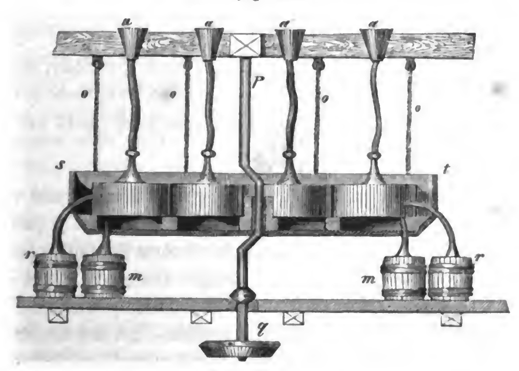
Nr.						Millim.
Nr. 1	Sieb (Schrotsieb, guillaume)					10 Millim.
„ 2	„	„	halbfein (demi guillaume)			5 „
„ 3	„	„	fein (guillaume en fine)			4 „
„ 4	„	für Sprengpulver (Kornsieb, grenoir en mine)				4 „
„ 5	„	„ Geschützpulver		„	grenoir en guerre)	2,5 „
„ 6	„	„	„	fein (Kornsieb,	grenoir en fine)	1 „
„ 7	„	„	„	superfein	„ grenoir en superfine)	0,5 „
„ 8	Staubsieb (égalisoir)					0,25 „

Wie aus dem Vorstehenden folgt, unterscheidet man die Siebe je nach der Größe ihrer Löcher und dem Zwecke, wozu sie gebraucht werden, als Schrotsiebe (guillaume), welche zum Zerbröckeln oder Schroten des verdichteten Pulverkuchens dienen; es wird ein Läufer (eine linsenförmige Scheibe) aus hartem Holz (Guajakholz, Vogelbeer- oder frisches Eichenholz) auf das Sieb gelegt und letzteres und der Läufer durch Schütteln bewegt. Durch die zweite Art der Siebe, das Kornsieb (grenoir), wird dem geschroteten Pulver die erforderliche Größe des Kornes ertheilt; durch die dritte Art endlich, das Sortir- oder Staubsieb (égalisoir), werden die gleich großen Körner von den übrigen und der Staub von dem gekörnten Pulver gesondert.

§. 64.

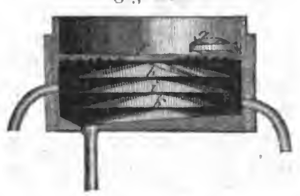
Man wendet in deutschen und französischen Fabriken häufig die Körnmaschine von Lefebvre mit acht Sieben an, die in den achteckigen Holzrahmen s, t (Fig. 24) eingesetzt sind. Dieser Rahmen ist an den Stricken o, o, o,


Fig. 24.



o aufgehängt, so daß derselbe sich frei bewegen kann. Durch den Rahmen geht die Welle p, q, welche der ganzen Vorrichtung eine hin- und hergehende, aber keine rotirende Bewegung ertheilt, in deren Folge die Läufer in den Sieben und auch der Pulverkuchen darin durch die Centrifugalkraft eine umlaufende Bewegung annehmen. Jeder Siebeinsatz besteht aus mehreren Abtheilungen. Die oberste Abtheilung des Siebes F (Fig. 25) ist von der darunter befindlichen Abtheilung entweder durch einen Boden aus Kupferdrahtsieb oder durch

Fig. 25.

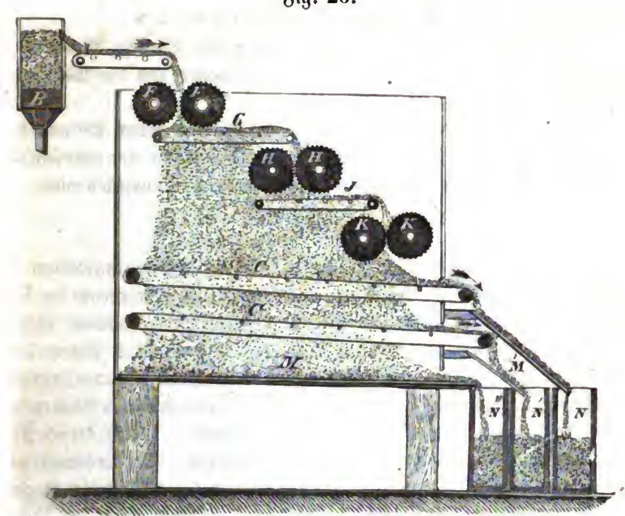


einen hölzernen Boden getrennt, der nach unten sich erweiternde Löcher enthält. g ist der Läufer, welcher bei der Bewegung des Apparates den Pulverkuchen zertrümmert; die dadurch entstandenen Körner verschiedener Größe fallen mit dem zugleich gebildeten Staub in die zweite Abtheilung h, welche als Boden ein Messingdrahtsieb hat, durch welches die feineren Körner und der Staub in die dritte Abtheilung i hindurchfallen, die gröberen Körner aber zurückgehalten werden. Letztere werden durch einen kupfernen Löffel in die erste Abtheilung zurückgebracht und dort weiter geschrotet. Aus i gelangen Körner und Staub nach k; der abgesiebte Pulverstaub läuft endlich aus der untersten Abtheilung durch biegsame Schläuche in die Staubfässer m, m. Aus der zweiten und dritten Abtheilung des Siebes gehen ebenfalls Schläuche ab, welche das gekörnte Pulver in die Pulverfässer r, r führen. Die obere Abtheilung des Siebes erhält den Pulverkuchen durch Schläuche, die mit den Trichtern a, a, a, a in Verbindung stehen. Die Körnmethode durch Siebe verlangt nur wenig Handarbeit und geht außerordentlich schnell vor sich.

§. 65.

Die Congreve'sche Körnmaschine (Fig. 26) besteht aus drei Paar Messingwalzen F, F; H, H und K, K von 2 Fuß Länge und 6 Zoll Durchmesser, welche mit 3 Linien hohen, flachen, vierseitigen Pyramiden (sogenannten Diamantspitzen) versehen sind. Die obersten Walzen F, F sind grobzähniger als die anderen. Der geschrotete Pulverkuchen wird dem obersten Walzenpaare durch ein Tuch ohne Ende zugeführt. Die Art der Beschickung des Tuches ist eigenthümlich: der Boden B des viereckigen Kastens P, in

Fig. 26.



welchem der Pulverkuchen sich befindet, kann nämlich nach Art eines Kolbens sich senken und heben; nachdem dieser Kasten mit verdichtetem Pulverkuchen gefüllt ist, steigt der Boden, durch die Maschine in Bewegung gesetzt, langsam aufwärts und läßt aus einer seitlichen Oeffnung die Pulvermasse gleichmäßig auf das Tuch fallen. Indem das geschrotete Pulver zwischen den Walzen F, F hindurchgeht, wird es gekörnt und fällt dann auf zwei Systeme von Sieben G und J aus Drahtgeflecht, welche durch die Maschine, welche sie fortbewegt, zugleich eine rüttelnde Bewegung erhalten. Unter den Walzenpaaren liegt ein langes, geneigtes Sieb C, dessen Maschen so eng sind, daß sie das Kanonenpulver nicht, wol aber das Musketenpulver und den Staub hindurchlassen. Unter ihm in paralleler Lage befindet sich ein zweites feines Sieb C', welches nicht das Musketenpulver, sondern nur den Staub hindurchfallen läßt. Unter diesem endlich liegt ebenfalls geneigt der Boden M'' des Siebapparates, auf welchem der Staub sich ansammelt und in den Kasten N'' herabgleitet.

Die Körner, welche gröber sind als Kanonenpulver, werden durch das Sieb G dem zweiten Walzenpaare H, H zugeführt, unter welchem sich das Sieb J befindet, welches das dritte Walzenpaar K, K speist, durch welches

nur Kanonenpulver passiren kann. Wie aus der Zeichnung hervorgeht, wird das Pulver in Kanonenpulver und Musketenpulver sortirt, ersteres läuft auf der schiefen Ebene M in den Kasten N, letzteres auf M′ in N′.

Bei Anfertigung von Jagdpulver kommt eine ähnliche Maschine in Anwendung, nur sind die Zähne der Walzen kleiner und die Walzen des letzten Paares sind ganz glatt, ohne Zähne.

Die Quantität des Staubes ist bei der Congreve'schen Körnmaschine verhältnißmäßig eine geringe, da durch diese Maschine nur eine zerbröckelnde, aber keine zerknirschende Wirkung auf den Pulverkuchen ausgeübt wird.

§. 66.

Das Verfahren von Champy. In der ersten französischen Revolution machte sich das Bedürfniß eines schnelleren Verfahrens der Darstellung des Pulvers und vorzugsweise der Operation des Körnens fühlbar. Man erreichte ein schnelleres Körnen und zugleich ein rundes Pulver durch das Verfahren von Champy. Der dabei angewendete Apparat besteht in einer hölzernen Trommel, durch deren hohle Axe ein mit feinen Löchern versehenes Kupferrohr mitten in der Trommel mündet. Durch dieses Rohr strömt Wasser als ein feiner Regen in den Pulversatz. Die Trommel wird um ihre Axe bewegt. Jedes Wassertröpfchen bildet den Mittelpunkt eines Pulverkornes, welches unablässig in dem feuchten Pulversatze sich herumbewegt und sich auf diese Weise abrundet und durch concentrische Schichten einem Schneeball ähnlich sich vergrößert. Das Rotiren der Trommel wird eingestellt, sobald die Körner die erforderliche Größe erreicht haben. Die Körner sind fast vollkommen kugelförmig, aber nicht von gleicher Größe. Durch Sieben sortirt man die Körner von einander und von dem Staube. Die zu großen Körner werden aufs Neue pulverisirt. Die zu feinen Körner wendet man dagegen bei der nächsten Operation an, welches, indem es den Kern bildet, sehr leicht größere Körner giebt.

Nach dem Berner Verfahren stellt man runde Pulverkörner dar, indem man das gekörnte eckige Pulver in Barchentsäcken sich drehen läßt, wodurch die eckigen Körner sich abrunden und zugleich glätten. Durch diese Methode wird ein großer Theil des Pulvers in Staub verwandelt.

Bis gegen das Ende des vierzehnten Jahrhunderts wurde das Pulver als Mehlpulver aufbewahrt und angewendet. Die Unzweckmäßigkeit dieser Methode liegt auf der Hand; theils war ein solches Pulver unbequem zu handhaben, theils war es weit hygroskopischer und geringer entzündlich, theils war es nicht möglich, das richtige Mischungsverhältniß des Pulvers zu erhalten, da bei einem jedesmaligen Umfüllen und Transportiren eine

Entmischung theils durch Verstäuben der Kohle, theils auch durch Abscheidung der specifisch schwereren Bestandtheile stattfinden mußte. Endlich ist auch mit der Anwendung des Pulvers als Mehl größere Gefahr durch leichtes Verstreuen verknüpft. Die beträchtlich geringere Entzündlichkeit (nach den Versuchen von Piobert brannte in einer Secunde von gekörntem Pulver eine Schicht von 5,2—8 Linien Dicke, von Mehlpulver eine Schicht von 3,6 Linien ab) ist erklärlich, wenn man in Betracht zieht, daß die Entzündung nur von Theilchen zu Theilchen fortschreitet. Bei gekörntem Pulver kann sich die Flamme des Zündungsmittels zwischen den einzelnen Körnern verbreiten und sie auf einmal entzünden, was bei dem Mehlpulver nicht wol möglich ist. Daraus geht aber auch hervor, daß neben der Art der Entzündung des Pulvers auch die Größe der Körner von Einfluß ist. Die Flamme des explodirenden Knallquecksilbers in den Zündhütchen geht nach abwärts und dringt mit Gewalt zwischen die Pulverkörner, die Flamme des auf der Zündpfanne abbrennenden Pulvers geht dagegen nach außen; mit der Anwendung der Zündhütchen ist daher schnellere Entzündung des Pulvers und ein größerer Effect verbunden. Feinkörniges Pulver wirkt heftiger als grobkörniges, weil sich bei ersterem die Entzündung weit rascher einer größeren Anzahl von Körnern mittheilt. Aus diesem Grunde wendet man grobkörniges Pulver in schweren Geschützen an, welche bei geringer Elasticität der Wände große Pulverladungen bekommen, während das Schmiedeeisen der Gewehre in Folge seiner Zähigkeit die jähe Gasentwickelung des feinkörnigen Pulvers aushält.

Auch die Gestalt der Pulverkörner ist auf den Effect des Pulvers von Einfluß. Die Congreve'sche Körnmethode liefert ein höchst unregelmäßig gestaltetes, scharfkantiges und eckiges Pulver, die ältere Siebmethode dagegen Körner von unregelmäßiger ei- oder kugelförmiger Gestalt, das Verfahren von Champy endlich fast kugelrunde Körner. Die Praxis hat sich nun dahin ausgesprochen, daß die eckige Form die schnelle Entzündung sehr befördert und daher auf die Erhöhung der Kraft einen merklichen Einfluß ausübt. Man zieht ferner die eckige Form deshalb vor, weil das runde Pulver, wenn man gleiche Gewichte runden und eckigen Pulvers vergleicht, das Volumen der Patronen vergrößert und sich darin nicht fest genug schütteln läßt.

Bei der Operation des Körnens fallen 40 Procent vom Gewicht des Pulverkuchens als Pulverstaub ab, welche neuem Pulversatz zugegeben werden.

§. 67.

Das Poliren des gekörnten Pulvers.

Das Poliren, Glätten oder Schleifen des gekörnten Pulvers hat zum Zweck, nicht nur die Körner von allem Staub zu befreien, sondern deren Oberfläche zu glätten. Zu diesem Behufe bringt man etwa 4 Centner gekörntes Pulver in eine Trommel, wie sie zum Pulverisiren der Materialien und zum Mengen des Pulversatzes angewendet wird, und läßt die Trommel, natürlich ohne Kugeln und Leisten, einige Stunden sich langsam (12 bis 16 Umdrehungen per Minute) um ihre Axe drehen. Durch zu schnelles Drehen würden die Pulverkörner gegen den Umfang der Trommel geschleudert werden und dort, ohne sich an einander zu reiben, liegen bleiben. Das Drehen darf ferner nicht zu lange fortgesetzt werden; obgleich dadurch das äußere Ansehen des Pulvers gewinnen würde, nähme zugleich seine Entzündlichkeit ab. Die Temperatur in der Trommel steigert sich nach und nach bis auf 50—60°, daher mäßigt man später die Umdrehungsgeschwindigkeit.

In anderen Ländern bedient man sich zum Glätten des Pulvers länglicher Tonnen (Rollfässer), welche mit Hülfe einer durch die Axe gehenden Welle umgedreht werden können. Man vermehrt die Reibung der Pulverkörner dadurch, daß in dem Fasse in der Richtung der Axe viereckige Stäbe angebracht sind. In jede Tonne kommen 2 Centner Pulver. Durch ein 8—10stündiges Umdrehen erhält das Pulver den gewünschten Grad von Politur. Während des Glättens hängt sich der Pulverstaub an den Faßwänden an und bildet an denselben eine feste Kruste. Die Polirzeit richtet sich nach der Feinheit des Kornes des zu glättenden Pulvers, in Frankreich werden Poudre royale und Poudre de chasse fine 24 Stunden, Poudre de chasse superfine 36—48 Stunden polirt. In Frankreich und Rußland polirt man das Kriegspulver nicht, in Oesterreich, Preußen, der Schweiz und England hat man das Poliren beibehalten. Der in Holland gebräuchliche Zusatz von Graphit während des Polirens ist nachtheilig, indem er die Leichtentzündlichkeit auf Kosten des Glanzes verringert.

In Waltham-Abbaye benutzt man zum Poliren eine horizontal liegende, am äußeren Umfange mit Stramin überzogene Trommel von 8 Fuß Länge und 22 Zoll Durchmesser, welche mit einer Geschwindigkeit von 35 Umgängen in der Minute gedreht wird. 270 Pfund Pulver erhalten darin in 2½ Stunden die erforderliche Glätte.

Polirtes Pulver läßt sich besser aufbewahren, als nicht polirtes, namentlich wird das Stäuben des Pulvers durch das Poliren sehr verringert, die Dichtigkeit aber vergrößert. Bei in Le Bouchet angestellten Versuchen betrug das Gewicht von 1 Volumen Pulver:

vor dem Poliren				0,810
nach 4stündiger	Umdrehung	der	Rollfässer	0,833
„ 8stündiger	„	„	„	0,846
„ 20stündiger	„	„	„	0,869
„ 25stündiger	„	„	„	0,870
„ 30stündiger	„	„	„	0,889
„ 42stündiger	„	„	„	0,893

Als Nachtheil des Polirens steht eine Verringerung der Kraft des Pulvers oben an. Nach Versuchen von Meyer verhält sich die Wurfweite des unpolirten Pulvers zu der des polirten wie 98 : 75.

§. 68.

Trocknen des Pulvers.

In kleinen Pulvermühlen setzt man das Pulver, in dünne Schichten ausgebreitet, zum Trocknen der Luft oder der Sonnenwärme aus, auch bedient man sich daselbst eines in der Mitte des Trockenraumes stehenden Ofens, welcher im Zimmer selbst geheizt wird, während das Pulver auf Horden an den Wänden ausgebreitet liegt. In größeren Pulverwerken wendet man künstliche Trocknungsmethoden an. In Waltham-Abbaye enthält die Trockenanstalt einen von Brettern construirten, sehr großen Kasten, in welchen von beiden Seiten Horden eingeschoben werden können, nämlich mit Leinwand bespannte Rahmen, auf welchen das Pulver in einer etwa einen Zoll dicken Schicht ausgebreitet ist. In dem unteren Raume des Kastens befindet sich ein System kupferner Dampfröhren, welche durch einen in einem besonderen Hause eingemauerten Dampfkessel geheizt werden. Die Temperatur des Trockenraumes beträgt 42—50° C. Zwischen den Horden und den Dampfröhren ist Leinwand ausgespannt, um das etwa herabfallende Pulver aufzufangen; es befinden sich jedoch in dieser Leinwand mehrere $^1/_2$ Fuß breite Oeffnungen, damit die erwärmte Luft besser aufsteigen und zu dem Pulver gelangen könne. Oben führt ein Kanal die mit Wasserdampf beladene Luft ab. Es werden 2240 Pfund Pulver auf einmal getrocknet; diese Quantität bleibt 24 Stunden in dem Trockenapparate, jedoch so, daß nur während der ersten zwölf Stunden geheizt wird.

Aehnliche Einrichtungen hat man in deutschen und französischen Fabriken.

Es ist für die Qualität des Pulvers wichtig, daß das Trocknen nur langsam geschehe, außerdem treten nach Werther folgende Nachtheile ein:

a) es zieht sich aus dem Pulver, besonders wenn dasselbe sehr feucht und nicht polirt ist, mit dem entweichenden Wasser Salpeter auf die Oberfläche und die Körner backen sehr zusammen;

b) es entstehen durch den entweichenden Wasserdampf Kanäle in den Körnern, welche deren Dichte verringern und eine größere Oberfläche hervorbringen, demnach auch die Ursache einer größeren Hygroskopie werden;

c) ein schnell getrocknetes Pulver liefert mehr Abgang beim Ausstäuben.

Aus diesen Gründen wird selbst in Pulverwerken, in denen künstliche Trocknungsmethoden angewendet werden, das Pulver vorher in luftigen und warmen Räumen einer kurzen Lufttrocknung unterworfen.

§. 69.

Ausstäuben des getrockneten Pulvers.

In einigen Fabriken, wie z. B. in der von Waltham-Abbaye, wird das Pulver nach beendigter Trocknung in der erwähnten Trommel nochmals eine kurze Zeit polirt. In anderen und zwar in den meisten Fabriken läßt man das zweite Poliren weg und beschließt mit dem Ausstäuben die Fabrikation des Pulvers. Diese Operation geht in schräg aufgehängten Säcken oder Schläuchen von Zwillich vor sich, welche durch eine einfache Vorrichtung in rüttelnde Bewegung versetzt werden, wodurch der Staub durch die feinen Oeffnungen des Zwillichs geht, das Pulver aber in einen Kasten fällt. Der Abgang beim Ausstäuben beträgt ungefähr 0,143 Procent vom Gewichte des angewendeten Pulvers; er ist reicher an Kohle als das Schießpulver und darf daher nicht zu neuem Satze hinzugegeben werden.

§. 70.

Eigenschaften des Pulvers.

Ein gutes Pulver muß, außer der zweckmäßigen Zusammensetzung, gewisse physikalische Eigenschaften haben, aus welchen man einen Schluß auf seine Güte ziehen kann. Diese Eigenschaften sind folgende: 1) Es muß schieferfarbig (blaugrauschwarz) sein; eine blos bläulichschwarze Farbe deutet auf ein zu großes Verhältniß an Kohle, eine zu schwarze Farbe auf vorhandene Feuchtigkeit. Wurde bei der Fabrikation anstatt der schwarzen Kohle Röstkohle (charbon roux) angewendet, so hat das Pulver eine bräunlichschwarze Farbe; 2) es darf nicht glänzend polirt sein: einzelne schimmernde Punkte auf der Oberfläche deuten auf Salpeter, der sich dort durch Krystallisation ausgeschieden hat; 3) die Körner müssen nahezu gleiche Größe haben, wenn das Pulver nicht absichtlich ein Gemenge von zweierlei Sorten ist; 4) die Körner müssen beim Drücken in der Hand gleichsam knirschen; sie müssen so fest sein, daß sie sich mit den Fingern in der flachen Hand nicht leicht zerreiben lassen; 5) die Körner müssen nach dem Zerdrücken einen unfühlbaren Staub bilden; scharfe Theile, die durch das Gefühl darin unter-

schieden werden, deuten auf nicht hinlänglich fein gepulverten Schwefel; 6) das Pulver darf nicht abfärben, wenn man es über den Handrücken oder über Papier rollen läßt, sonst enthält es Mehlpulver oder zu viel Feuchtigkeit; 7) ein kleines Häufchen Pulver auf weißem Papier entzündet, muß schnell verbrennen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und ohne das Papier zu entzünden; schwarze Flecken deuten auf zu viel oder schlecht gemengte Kohle; sieht man nach dem Abbrennen des Pulvers auf dem Papier gelbe Streifen, so ist dasselbe mit dem Schwefel der Fall; bleiben keine Körner zurück, so ist das Pulver nicht gut gemengt; lassen sich diese Körner nicht weiter entzünden, so enthält es unreinen Salpeter, ein Fall, der gegenwärtig kaum noch vorkommt; brennt das Pulver endlich Löcher in das Papier, so ist es feucht oder von sehr untergeordneter Qualität.

Das Pulver muß endlich auch eine bestimmte Dichte haben; man unterscheidet ein doppeltes specifisches Gewicht des Pulvers, nämlich 1) das absolute specifische Gewicht, welches das Mittel ist aus dem specifischen Gewicht seiner drei Gemengtheile in dem Gewichtsverhältnisse ihrer Mengung, gleichgültig ob das Pulver gekörntes oder Mehlpulver ist. So ist nach A. Ure[1]) das specifische Gewicht eines Pulvers von Waltham-Abbaye 1,80, denn

75 Th.	Salpeter	von spec. Gew.	2,000
15 „	Kohle	„ „ „	1,154
10 „	Schwefel	„ „ „	2,000

Das Volumen dieser Bestandtheile ist 55,5; dividirt man hiermit ihr Gewicht 100, so ist der Quotient 1,80. Für die Praxis ist das absolute specifische Gewicht von keinem Belang, weil es ja bei einem Pulversatze von der nämlichen Zusammensetzung immer dasselbe ist und während der mechanischen Verarbeitung des Pulvers keiner der drei Bestandtheile des Pulvers für sich eine Veränderung erleidet; 2) das relative specifische Gewicht bezieht sich auf die ganze Masse mit Inbegriff der Zwischenräume. Das specifische Gewicht steht in nahem Zusammenhange mit dem kubischen Gewicht, eine Zahl, welche gebildet wird durch das absolute und relative specifische Gewicht, und eine Zahl, die angiebt, wie viel von einem gewissen Pulver einen gegebenen Raum ausfüllt. Bei Vergleichungen verschiedener Pulversorten unter einander hinsichtlich ihres specifischen und ihres kubischen Gewichtes ist gleiche Körnergröße, so wie auch Gleichartigkeit der Körner

[1]) A. Ure, Journal für techn. u. ökon. Chemie IX. p. 253; vergl. auch Heeren, Mittheilungen des Gewerbevereins für das Königreich Hannover 1856 p. 168; Polytechn. Centralblatt 1856 p. 1118.

Hauptbedingung. Daß Pulversorten von gleichem kubischem Gewichte nicht gleiches specifisches Gewicht haben, lehrt nach Werther folgende Tabelle. Es hatten:

	1 Kubikfuß (preuß.) in Pfunden.	Spec. Gewicht.
Geschützpulver von Reiße (ordin.)	60	1,77
„ „ „ (neue Fabrik)	60	1,67
„ „ Berlin (neue Fabrik)	60	1,63
„ „ Rußland (ord.)	60 5/16	1,56
„ „ Bern (Nr. 6)	59 3/8	1,67
Gewehrpulver von Berlin (neue Fabrik)	60	1,63
„ „ Bern (Nr. 4)	60 5/8	1,67
„ „ Hounslow	59	1,72
Pürschpulver von Berlin (alte Fabrik)	62	1,77
„ „ Le Bouchet	59 1/4	1,87
Sehr grobkörn. Pulver, niederländ. (ord.)	60 3/16	1,87
„ „ „ österreichisches	64 3/8	1,72

§. 71.

Das Pulver kann über 14 Proc. Feuchtigkeit aus der Luft absorbiren. Hat es nicht mehr als 5 Procent absorbirt, so erhält es durch das Trocknen seine frühere Wirksamkeit wieder; enthält es aber mehr Feuchtigkeit, so verliert es die Eigenschaft, rasch zu verbrennen und beim Trocknen überziehen sich die einzelnen Körner mit einer Salpeterkruste, wodurch die gleichförmige Mischung und folglich auch die Wirksamkeit des Pulvers leidet. Selbst gutes, anscheinend trocknes Pulver enthält wenigstens 2 Procent Wasser. Weltzien[1]) fand in

preußischem Kanonenpulver	1,89	Proc. Wasser
badischem „	2,25	„ „
bayerischem „	1,62	„ „
französischem „	2,88	„ „
deutschem Jagdpulver	3,60	„ „
englischem „	0,90	„ „

Lampadius[2]) fand 1,32, 1,52, 1,90 bis 2,03 Procent Wasser in verschiedenen Pulversorten, A. Ure[3]) 0,6 bis 1,1 Proc. Daß diese Wasser-

[1]) Weltzien (1854), Ann. der Chemie und Pharm. XC. p. 137.
[2]) Lampadius (1830), Journal für techn. u. ökon. Chemie X. p. 316.
[3]) Ure (1830), Journal für techn. u. ökon. Chemie IX. p. 255.

menge auf den Effect des Pulvers von Einfluß sein muß, liegt auf der Hand, obgleich die Größe dieses Einflusses außer aller Berechnung liegt [1]).

Das Pulver läßt sich durch Stoß und Temperaturerhöhung entzünden. In Bezug auf die Entzündlichkeit des Schießpulvers durch Schlag und Stoß hat man gefunden, daß am leichtesten durch den Schlag von Eisen auf Eisen, von Eisen auf Messing, von Messing auf Messing eine Entzündung vor sich gehe, minder leicht von Blei auf Blei, von Blei auf Holz, am wenigsten leicht von Kupfer auf Kupfer oder von Kupfer auf Bronze. Wird eine kleine Menge Pulver in einem Porcellanschälchen sehr allmälig bis über den Siedepunkt des Wassers erhitzt, so backen die Pulverkörner durch den weichgewordenen Schwefel an einander; zugleich fängt der Schwefel an, sich langsam zu verflüchtigen. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Verflüchtigung des Schwefels zu. Geht man vorsichtig zu Werke, so kann aller Schwefel verflüchtigt werden, ohne daß eine Entzündung eintritt. Bei fortwährendem Erhitzen beginnt der Salpeter zu schmelzen, wird nach und nach durch die Kohle zersetzt und es bleibt endlich nichts als ein Gemenge von Aetzkali und kohlensaurem Kali zurück. Wird die Hitze vor der gänzlichen Verflüchtigung des Schwefels schnell vermehrt, so zeigt sich ein blaues Flämmchen und das Pulver verpufft. Wird trocknes Pulver schnell einer Temperatur von 300° C. ausgesetzt, so verpufft es ebenfalls. Ganz dasselbe geht vor sich, wenn auch nur an einem kleinen Theile eines Pulverquantums die nöthige Temperaturerhöhung bewirkt wird, wie es der Fall ist bei der Berührung mit der Lunte oder dem glühenden Stahlstückchen des Feuerstahls oder endlich der Flamme des explodirenden Knallquecksilbers. Es wird gegenwärtig als ausgemacht angesehen, daß unter den Pulverbestandtheilen die Kohle zuerst Feuer fängt und darauf die Entzündung auf die übrigen Materialien überträgt. Denn wir entzünden mittelst des Stahlfunkens erst den Zunder (fein zertheilte Kohle), dann mit diesem erst den Schwefelfaden.

Man hat das Pulver in verschiedenen Gasarten, in verdünnter Luft und in einem luftleeren Raume zu entzünden versucht und dabei gefunden: a) daß dasselbe in comprimirter Luft heftiger explodirt, b) daß es sich vorzüglich leicht in Sauerstoffgas entzündet, c) daß es in verdünnter Luft schwer

---

[1]) Rumford stellte 1800 die eigenthümliche und durch nichts begründete Theorie auf, daß das Schießpulver nur durch die bei seiner Entzündung entwickelten Wasserdämpfe wirke; den eigentlichen Pulverbestandtheilen schreibt er blos die Function zu, durch die bei ihrer Zersetzung frei gewordene Hitze das in dem Pulver enthaltene Wasser schnell in Dämpfe von außerordentlicher Spannung zu verwandeln; nach Rumford wäre also ein jedes Feuergewehr ein Dampfgeschütz.

und im luftleeren Raume gar nicht zur Explosion gebracht werden kann, d) daß es sich in Wasserstoffgas nicht entzündet, e) in kohlensaurem Gase sich entzündet und ziemlich lebhaft verpufft, dagegen f) in Stickstoff- und Chlorgase die Entzündung schwer erfolgt. Aus diesen Erfahrungen scheint hervorzugehen, daß, wenn sich Pulver entzünden soll, die Verbrennung durch erhöhete Temperatur und durch das Hinzutreten von Sauerstoffgas aus der das Pulver umgebenden Luft an die Kohle eingeleitet werden muß. Daß die Entzündung auch in kohlensaurem Gase vor sich geht, würde, wenn sie sich überhaupt bestätigt, dadurch erklärt werden können, daß auch die Kohlensäure, indem sie zu Kohlenoxyd übergeht, Sauerstoff abzugeben vermag. Was die zuerst von Hearder beobachtete Nichtentzündlichkeit des Pulvers unter dem Recipienten einer Luftpumpe durch einen glühend gemachten Platindraht betrifft, so hat Schrötter gefunden, daß Schießpulver, welches sich im Vacuum der Luftpumpe befindet, mit der Spirituslampe rasch erhitzt, immer explodirt.

§. 72.

Wie §. 50 angegeben worden ist, ist nicht nur die Zusammensetzung der Gase, welche bei der Zersetzung sich bilden, sondern auch ihre Menge aus dem nämlichen Pulver eine verschiedene. So erhielten

Gay-Lussac	aus 1	Liter	Pulver von 900 Grm. Gewicht	450	Liter	Gas
Brianchon	„ 1	„	„	400	„	„
Saluces	„ 1	„	„	264	„	„
Hawksbee	„ 1	„	„	232	„	„

Eben so wechselt auch die Menge und Zusammensetzung des Rückstandes des zersetzten Pulvers, der niemals Schwefelkalium allein ist, wie es die Theorie verlangt, sondern ein Gemenge von Schwefelkalium mit kohlensaurem, unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Kali. Je geringer der Rückstand ist, desto vollständiger erfolgte die Zersetzung des Pulvers; in diesem Falle besteht der Rückstand vorzugsweise aus Schwefelkalium. Trotzdem findet sich in Geschossen, aus welchen mit solchem Pulver geschossen wurde, nach einer größeren Anzahl von Schüssen ein Rückstand, der als weiße feste Rinde die inneren Wände überzieht und wesentlich schwefelsaures Kali ist. Hinterläßt ein Pulver schon nach den ersten Schüssen schwefelsaures Kali als Rückstand, so ist auf eine fehlerhafte Zusammensetzung des Pulversatzes und auf mangelhafte Darstellungsmethode zu schließen.

Wenn man gleich die Zusammensetzung der Zersetzungsgase des Pulvers kennt, so beziehen sich doch alle Analysen auf die Zersetzung des Pulvers an der Luft. Daß die Producte der Zersetzung andere sein müssen, wenn die

Zersetzung im luftleeren Raume oder unter dem Drucke des Projectils in den Gewehren und Geschossen vor sich geht, liegt auf der Hand. Davon ist auch die Verschiedenheit der Wirkung der Gase bedingt. Daß diese unter gewissen Bedingungen bedeutend vergrößert werden kann, geht aus der Thatsache hervor, daß eine Ladung von einer gewissen Stärke ein Gewehr zu sprengen vermag, wenn der Propf nicht fest auf der Ladung aufsitzt, mithin auch ein gewisses Volumen Luft, bei der Zersetzung des Pulvers ausgedehnt, mitwirkt und ferner eine größere Fläche dem ausgedehnten Gase dargeboten wird, während, wenn der Propf fest auf der Ladung sitzt, das Gewehr nicht zerstört wird. Von dieser Mitwirkung der Luft macht man beim Sprengen von Felsmassen ausgedehnte Anwendung.

Der beim Schießen aus Gewehren und Geschützen wahrzunehmende Rauch wird durch die Schwefelkaliumdämpfe gebildet, die in der kalten Luft sich verdichten; die Flamme, die man im Augenblicke des Abfeuerns an der Mündung des Laufes wahrnimmt, ist nicht die Flamme des verbrennenden Pulvers, sondern die Folge einer zweiten Verbrennung der brennbaren Gase im Augenblicke ihrer Berührung mit der atmosphärischen Luft, wobei wesentlich schwefelsaures Kali, Kohlensäure und Wasser sich bilden.

§. 73.

Analyse des Pulvers[1]).

Die chemische Analyse des Pulvers wird am zweckmäßigsten auf folgende Weise ausgeführt: Man trocknet 10 — 15 Gramm des Pulvers unter der Luftpumpe über Schwefelsäure 4 — 5 Stunden lang, wobei der Gewichtsverlust den Feuchtigkeitsgrad abgiebt.

Von dem getrockneten Pulver zerreibt man 10 — 12 Gramm in einem Mörser mit etwas Wasser zu einem Brei, der auf ein Filter gebracht und mit heißem Wasser so lange ausgewaschen wird, als noch ein Tropfen der durchlaufenden Flüssigkeit beim Verdunsten auf Platinblech einen festen Rückstand läßt. Die wässerige Lösung wird eingedampft und die trockne Masse in einem Sandbade bis 150° oder 200° erhitzt. Das Gewicht derselben ist der Salpeter.

Zur Bestimmung des Schwefels oxydirt man 1,5 — 2 Gramm des getrockneten Pulvers in einem langhalsigen Kolben mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, fällt die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbarium

---

[1]) Bolley, Handbuch der techn.-chem. Untersuchungen, Frauenfeld 1853. p. 76. Werther, die unorganische Chemie, Berlin 1852. Abth. II. p. 80.



und ermittelt aus der Menge des schwefelsauren Baryts die Menge des Schwefels.

Die Kohle ergiebt sich aus dem Verlust. Weltzien[1]) schlägt vor, den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt durch die Elementaranalyse zu bestimmen und den Gehalt der Kohle an Sauerstoff, Stickstoff und Asche mit Zugrundelegung der Violette'schen Analysen (vergl. Seite 80) zu berechnen. Der Schwefelgehalt ergiebt sich dann nach Ermittelung des Salpeters aus dem Verluste. Wie Weltzien selbst hervorhebt, können die so gewonnenen Zahlen nur annähernde Genauigkeit haben. Werther[2]) glaubt, der bei diesen Analysen leicht zu hoch zu findende Wasserstoffgehalt sei einer Absorption von schwefliger Säure durch das etwa basische Chlorcalcium zuzuschreiben.

Bolley bestimmt den Schwefel in dem von Salpeter befreiten Gemenge von Schwefel und Kohle dadurch, daß er dieses Gemenge mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron kocht und auswäscht. Der Schwefel löst sich unter Bildung von unterschwefligsaurem Natron ($NaO, SO_2 + S = NaO, S_2 O_2$) auf; das Zurückgebliebene ist Kohle. Man kann aus diesem Gemenge den Schwefel auch durch Schwefelkohlenstoff entfernen.

Für den praktischen Gebrauch, namentlich für Beamte, welche das Schießpulver von den Fabrikanten übernehmen, ist es wichtig, eine Methode zu besitzen, welche mit Leichtigkeit und hinreichender Genauigkeit den Gehalt des Pulvers an Salpeter zu bestimmen erlaubt. Eine solche Methode wurde von dem k. k. Hauptmann Becker[3]) angegeben. Man löst 400 Gran zerriebenes Pulver in 1 Pfund Wasser auf, indem man es zuerst in einem Becherglase mit einem Theile desselben, welchen man heiß gemacht hat, übergießt, bringt es auf ein Filter, wäscht es mit dem übrigen Wasser aus und gießt es in ein Cylinderglas, wo man es genau auf 17,5° C. abkühlt. Nun senkt man ein eigenes Pulveraräometer möglichst langsam in die Flüssigkeit ein. Das Aräometer ist nach ganzen Procenten eingetheilt und die abgelesene Zahl drückt unmittelbar die Procente an Salpeter im untersuchten Schießpulver aus. (Näheres über diese Probe in Schrötter's Chemie, Wien 1847 Bd. I. p. 573.)

Fr. Uchatius[4]) giebt zur Bestimmung des Salpetergehaltes im Schießpulver folgendes Verfahren als rasch zum Ziele führend und genaue

---

[1]) Weltzien (1854), Ann. der Chemie und Pharm. XC. p. 129; Journal f. prakt. Chemie LXIII. p. 309.

[2]) Werther, Journal für prakt. Chemie LXIII. p. 310.

[3]) Becker, Jahrbuch des polytechn. Instituts Bd. 17.

[4]) Fr. Uchatius (1853), Wiener Akadem. Berichte X. p. 748; Ann. der Chemie und Pharm. LXXXVIII. p. 395.

Resultate ergebend an. 20 Grm. Pulver werden mit 50 Grm. Bleischrot in eine Flasche gebracht, 200 Grm. Brunnenwasser zugesetzt, die Flasche wohl verstopft und 8 Minuten lang geschüttelt. Der im Pulver enthaltene Salpeter ist dann vollständig gelöst; die Lösung wird filtrirt. 172 Grm. des Filtrates werden in ein Becherglas gebracht, ein Thermometer eingesenkt und die Flüssigkeit auf die dem angewendeten Brunnenwasser entsprechende Normaltemperatur gebracht. Ein gläserner Schwimmer wird nun eingesenkt, welcher so construirt ist, daß er bei einem Salpetergehalte des Pulvers von 75 Procent (oder in einer Lösung von 15 Grm. Salpeter in 200 Grm. Wasser) bei der Normaltemperatur gerade noch zur Oberfläche aufsteigt, während er in der nur mit 4 bis 5 Tropfen Wasser verdünnten Flüssigkeit zu Boden sinkt. Mittelst einer Pipette setzt man nun bestimmte Quantitäten zweier Probelösungen Nr. I oder Nr. II zu, welche einer Vermehrung oder Verminderung des Salpetergehalts im Pulver um ein oder mehrere Zehntel Procent entsprechen, bis der Schwimmer die oben angegebene Stellung einnimmt. Der Procentgehalt an Salpeter ist nun gefunden, wenn man die durch den Zusatz verursachte Verminderung zu 75 addirt oder die Vermehrung von 75 abzieht.

Bei Sprengpulvern, welche gegen 60 Procent Salpeter enthalten, wägt man anstatt 20 Grm. 25 Grm. Pulver ab und multiplicirt das erhaltene Resultat $75 \pm n$ mit $^4/_5$.

Zur Lösung, welche aus 20 Grm. des als Normalpulver angenommenen Pulvers von 75 Procent Salpetergehalt erhalten wird, wären 200 Milligr. Salpeter zuzusetzen oder wegzunehmen, um den Salpetergehalt um $^1/_{75}$ oder um 1 Procent zu steigern oder zu verringern. Nimmt man von der Flüssigkeit, welche aus 20 Grm. Pulver mit 200 Grm. Wasser erhalten wird und annähernd 215 wiegt, nur $^4/_5$ oder 172 Grm. zur Untersuchung, so sind diesen nur $^4/_5 \cdot 200$ oder 160 Milligr. Salpeter zuzusetzen oder wegzunehmen, um den Gehalt um 1 Procent zu steigern oder zu verringern. Hiernach wird die Probeflüssigkeit Nr. I, welche das an 75 Proc. Salpeter im Pulver Fehlende ersetzen soll, so bereitet, daß man 20 Grm. Salpeter in 200 Grm. Wasser löst; 7,017 Grm. derselben, welche in der graduirten Pipette 1 Volumeneinheit füllen müssen, enthalten 160 Milligrm. reinen Salpeter neben 6,857 einer Lösung, wie sie sich durch Behandeln von 20 Grm. Normalpulver mit 200 Grm. Wasser bilden müßte. Der Zusatz von je 1 Volumeneinheit dieser Probeflüssigkeit Nr. I zu der in der oben angegebenen Weise erhaltenen Flüssigkeit, damit die letztere von gleichem specifischem Gewichte wie der Schwimmer werde, zeigt an, daß das untersuchte Pulver 1 Proc. Salpeter weniger als 75 enthält. Die Probeflüssigkeit

Nr. II, welche einen Ueberschuß über 75 Procent Salpeter im untersuchten Pulver ausgleichen soll, wird durch Lösen von 10,184 Grm. Salpeter in 200 Grm. Wasser dargestellt; der Zusatz von je 7,017 Grm. derselben, gleichfalls 1 Volumeneinheit der Pipette füllend, um die Flüssigkeit auf gleiches Gewicht mit dem Schwimmer zu bringen, zeigt einen Mehrgehalt an Salpeter von 1 Procent über 75 in dem untersuchten Pulver an.

§. 74.
Pulverprobe.

Da weder die physikalischen Eigenschaften des Schießpulvers, noch seine chemische Analyse über die Stärke und die Gleichartigkeit der Wirkung Aufschluß zu geben vermögen, so ist man genöthigt, die treibende Kraft des Pulvers durch directe Versuche (Pulverproben) zu ermitteln. Im Kleinen prüft man die Stärke eines Pulvers mit der sogenannten Pulverprobe (éprouvette, *powder-trier*), einer Art Pistole, an der ein graduirtes Rad angebracht ist, das von einer Feder gehalten wird. Das im Laufe befindliche Pulver muß nun beim Abbrennen einen an dem Rade befestigten Arm, welcher die Mündung bedeckt, zurückstoßen, und dadurch wird das Rad um eine Anzahl Grade gedreht. Im größeren Maßstabe gebraucht man den Probemörser (mortier-éprouvette), einen Mörser von Bronze, der unter einem Winkel von 45° eine bronzene Kugel von 29,3 Kilogr., welche genau die Pulverkammer schließt, sonst aber frei auf derselben aufliegt, durch eine Ladung von 92 Grammen fortschleudert.

Die Pulverkammer des Mörsers ist 65 Millimeter tief und hat 50 Millimeter im Durchmesser. Die Bohrung hat 191 Millimeter im Durchmesser und ist 239 Millimeter tief. Das Zündloch muß 4 Millimeter weit sein. Durch die Explosion des Pulvers muß die Kugel 225 Meter weit geschleudert werden, wenn das Pulver von gehöriger Beschaffenheit ist. Sehr gutes Pulver trägt 250, ja 260 Meter weit. Diese Probe ist die genaueste, kann aber nur im Freien vorgenommen werden und dient hauptsächlich nur zur Prüfung von Pulversorten, welche in größern Ladungen angewendet werden.

Bei der in Oesterreich üblichen Stangenprobe hebt das in einem kleinen Mörserchen entzündete Pulver, ungefähr $^3/_8$ Quentchen, ein genau darauf gesetztes Gewicht von 5 Pfund zwischen zwei Stangen, von denen die eine mit Zähnen versehen, den Rückfall desselben mittelst einer Sperrklinke verhindert, wodurch die Steighöhen nach der Anzahl Zähne, unter dem Namen Grade abgelesen werden. Auf dieser Stangenprobe soll das

Sprengpulver 25—30 Grade
Stückpulver 60—65 „

Musketenpulver	70—90	Grade
Scheibenpulver	120—150	„

schlagen. Das auf italienischen Pulverwerken dargestellte Pulver schlägt 90 Grade. Bei der Hebelprobe, gleichfalls in Oesterreich gebräuchlich, giebt die Größe der Reactionsbewegung den Maßstab der Kraftäußerung des zu untersuchenden Pulvers. An einem Winkelhebel, dessen Arme senkrecht auf einander stehen, befindet sich an dem Ende des bei der Anwendung horizontal stehenden Armes ein kleiner Böller, der mit 30 Graden Pulver geladen und darauf mit Hülfe eines eingesetzten Stupinenfadens entzündet wird. Durch die Reactionskraft des ausströmenden Gases wird der Böller mit seinem Arme nach abwärts gedrückt, der andere Arm dagegen mit dem daran befindlichen Gegengewichte gehoben und zwar um so mehr, je stärker das Pulver ist. Ein kleiner Steller an dem äußersten Endpunkte des ersten Hebelarmes gleitet während seiner Bewegung nach abwärts an den Zähnen eines vertical dagegen stehenden Bogens und verhindert das Zurückgehen des Hebels in seine alte Lage. Das Mittel von vier Schüssen wird als das erforderliche Maß der Stärke des Pulvers angesehen. Bei der Hebelprobe soll

Sprengpulver	22	Grade
Stückpulver	60	„
Scheibenpulver	130	„
Musketenpulver	80	„

schlagen.

Bei der Pulverprobe von Regnier (éprouvette à main de Regnier), welche vorzüglich in Frankreich zur Prüfung des Jagdpulvers Anwendung findet, wird die Wirkung, sowol die vor- als rückwärts wirkende, des Pulvers auf eine Elasticität einer Stahlfeder ausgeübt. An der zweischenkeligen freihängenden Stahlfeder ist die kleine Kanone so befestigt, daß sie sich mit der Mündung an das Ende des einen Schenkels, mit der Traube dagegen an ein mit dem anderen Schenkel fest verbundenes, hakenförmiges Querstück von Eisen stützt. Es ist mithin die Gesammtkraft des sich zersetzenden Pulvers in Wirksamkeit, beide Schenkel einander zu nähern, indem der eine Schenkel durch die vorwärts wirkende Kraft, der andere durch die Reactionskraft bewegt wird. Der Grad dieser Annäherung wird an einem mit Läufer versehenen Gradbogen abgelesen. Gewöhnliches Jagdpulver zeigt an diesem Instrumente 12°, das feinste aber 14°.

Die Pendelprobe oder das ballistische Pendel (pendule balistique) hat zweierlei Einrichtung, entweder wird dabei die Größe der Reactionsbewegung in Graden an einem Bogen gemessen, welche ein pendelartig

aufgehängter Kanonenlauf beim Abfeuern zeigt, oder auch die Wirkung der Kugel auf den als Pendel aufgehängten Kugelfang beobachtet.

In der sogenannten hydrostatischen Pulverprobe ist eine kleine Kanone senkrecht auf einem Schwimmer befestigt. In Folge der Reactionsbewegung wird letzterer bis zu einer gewissen Tiefe in das Wasser eingetaucht. Man drückt die Tiefe in Graden aus.

Ersatzmittel des Schießpulvers

§. 75.

Zu verschiedenen Zeiten hat man sich bemüht, ein noch stärkeres Pulver als das gewöhnliche zu erfinden. Man ersetzte den Salpeter durch chlorsaures Kali, man führte Knallquecksilber in die Pulvermischung ein u. s. w. Obgleich das Pulver durch diese Materialien unzweifelhaft größere Kraft erhielt, so war doch ein solches Pulver zu gefährlich wegen möglicher Entzündung durch Reibung und Stoß. Wenn nun auch zu erwarten steht, daß mit dem Fortschreiten der Wissenschaft ein kräftigeres Pulver als das gebräuchliche hergestellt werde, so besitzt das gegenwärtige Pulver doch so viel werthvolle Eigenschaften, daß die Erfindung eines noch besseren zu den überflüssigen Dingen gehört, wenn man namentlich in Betracht zieht, daß die Materialien eines neuen Pulvers kaum so leicht und wohlfeil zu beschaffen sein möchten, als die des jetzigen Pulvers.

Unter den in neuerer Zeit aufgetauchten Ersatzmitteln für das Pulver seien nur das weiße Schießpulver von Augendre (1849) und die Schießbaumwolle von Schönbein und Böttger (1846) erwähnt.

§. 76.

Weißes Schießpulver von Augendre.

Augendre empfiehlt, um bei dem geringsten Rückstande den größten Effect zu erreichen, eine innige Mischung von

gepulvertem krystallisirten Ferrocyankalium (Blutlaugensalz)	1 Th.
weißem Zucker	1 „
chlorsaurem Kali	2 „

Die Bestandtheile werden einzeln gepulvert und dann gemischt. Man körnt das Pulver auf die gewöhnliche Weise und trocknet es an der Luft.

Das Pulver ist weiß, es entzündet sich sowol als feiner Staub, wie im gekörnten Zustande bei Berührung mit rothglühenden Körpern oder mit der Flamme. Durch Reibung zwischen polirten Körpern entzündet es sich nicht, eben so wenig durch Schlag von Holz auf Holz oder von Holz auf Metall. Es hat vor dem gewöhnlichen Schießpulver folgende Vorzüge: Es besteht aus unveränderlichen Substanzen und kann daher durch Abwägen der Bestandtheile immer von derselben Beschaffenheit erhalten werden. Seine Bestandtheile sind an der Luft unveränderlich. Die Fabrikation erfordert wenig Zeit. Die Kraft des Pulvers ist weit größer; man kann in demselben Raume mehr Schüsse unterbringen. Endlich hat es noch den Vorzug, daß der Staub dieselbe Wirkung hat wie das gekörnte Pulver; man kann daher das Körnen ersparen. Als Schattenseiten des neuen Pulvers werden angeführt: Es oxydirt die eisernen Läufe stark, wodurch sich sein Gebrauch auf Bronzeläufe und zum Füllen der hohlen Projectile beschränkt. Es ist viel leichter entzündlich als das gewöhnliche Schießpulver, indessen nicht so leicht wie andere Gemische mit chlorsaurem Kali. Vor Allem möchte aber der hohe Preis die Anwendung des neuen Pulvers untersagen.

§. 77.

Schießbaumwolle.

Die **Schießbaumwolle** oder das **Pyroxylin** (Fulmicoton, *gun-cotton*) ist der Repräsentant einer Reihe von Körpern, die sich durch die Eigenschaft auszeichnen, beim Erwärmen oder beim Berühren mit einem brennenden Körper zu explodiren, und welche man erhält, indem man Baumwolle, Papier und im Allgemeinen die holzähnlichen Körper mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Die Zusammensetzung dieser explosiven Producte variirt innerhalb gewisser Grenzen je nach den Bedingungen, unter welchen sie dargestellt worden sind; es ist selbst außerordentlich schwierig, ja fast unmöglich, sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Da diese Producte jedoch ohne alle Gasentwickelung erhalten werden, so kann man annehmen, daß sie zu betrachten sind als Cellulose, in welcher 2—3 Aequivalente Wasserstoff durch Untersalpetersäure ersetzt worden sind.

Folgende Analysen kommen der Zusammensetzung nahe von

Binitro-Cellulose, $C_{12} H_8 (NO_4)_2 O_{10}$:

	Domonte u. Menard.	Béchamp.		Theorie.
Kohlenstoff	28,5	28,5	27,9	28,6
Wasserstoff	3,5	3,5	3,5	3,2
Stickstoff	11,6	10,5	11,1	11,1
Sauerstoff	,,	,,	,,	47,1

Trinitro-Cellulose, $C_{12} H_7 (NO_4)_3 O_{10}$:

	Vankerckhoff u. Reuter.	Schmidt u. Hecker.		Pelouze.		Theorie.
Kohlenstoff	25,0	24,8	26,1	25,2	25,8	24,1
Wasserstoff	2,6	2,7	2,9	2,9	3,2	2,3
Stickstoff	14,3	12,3	13,5	12,6	13,0	14,1
Sauerstoff	,,	,,	,,	,,	,,	59,5

Die vortheilhafteste Darstellung ist nach den bisherigen Erfahrungen folgende: Man vermischt gleiche Volumina concentrirte Schwefelsäure von 1,75 bis 1,8 specifischem Gewicht und Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht oder rauchende und taucht in das bis zur gewöhnlichen Lufttemperatur, besser bis auf + 6° abgekühlte Gemisch die Baumwolle so ein, daß sie von der Säure ganz bedeckt ist. Bei kleinen Quantitäten ist die Einwirkung von einigen Minuten hinreichend, bei größern Mengen muß die Baumwolle mindestens 15 bis 20 Minuten in dem Säuregemenge verweilen. Ein längerer Aufenthalt beeinträchtigt die Güte des herzustellenden Präparates nicht, gewährt aber auch keinen Vortheil. Die Baumwolle wird von dem größten Theile der anhängenden Säuren durch Pressen zwischen Porcellan- oder Granitplatten, von dem Reste derselben durch Auswaschen mit kaltem Wasser befreit. Zu diesem Zwecke wird die Baumwolle sogleich in eine große Menge kalten Wassers geworfen, weil sonst leicht Erhitzung und Zersetzung eines Theils der Schießbaumwolle unter Entwickelung von Dämpfen von salpetriger Säure stattfinden könnte. Das Auswaschen wird mit neuen Mengen von Wasser fortgesetzt, bis das letzte Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Die ausgewaschene Schießbaumwolle wird auseinandergezupft und am besten an einem luftigen Ort oder in langen Kanälen, durch welche ein Strom Luft geleitet wird, getrocknet. Die beim Trocknen angewendete Temperatur darf in keinem Falle 40—50° übersteigen.

Anstatt der Baumwolle oder des Papiers kann man durch ähnliche Behandlung auch Werg, Stroh, Holzspäne rc. explosiv machen. Diese Körper geben jedoch ein weniger sicheres Präparat.

De Vry stellte aus dem Stärkemehl eine ähnliche explodirende Verbindung dar, indem er dasselbe erst bei 125° trocknete und nach dem Erkalten mit seinem 15fachen Gewicht eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure übergoß, worin die Stärke 6 Stunden blieb. Sie wurde dann ausgewaschen und getrocknet. Dieses Präparat wurde Pyroxam genannt.

Anstatt der Salpetersäure kann man auch eine angemessene Menge Salpeter zu der Schwefelsäure fügen, besonders wenn es sich um die Darstellung einer zur Collodiumbereitung geeigneten Schießbaumwolle (vergl. Bd. I. p. 799) handelt.

Wenn bei der Umwandelung der Baumwolle in Schießbaumwolle die Cellulose gänzlich in Trinitro-Cellulose übergeht, so müssen 100 Th. Baumwolle 185 Th. Schießbaumwolle geben; wenn sie sich in Binitro-Cellulose verwandelt, müssen 100 Th. Baumwolle 155 Th. Schießbaumwolle bilden. Die Versuche gaben ein mittleres Resultat; 100 Th. Baumwolle gaben:

Pelouze (bei 10 Versuchen)	168—170	Th. Schießbaumwolle.
E. Schmidt und Hecker	169 „	„
Vankerckhoff und Reuter	176,2 „	„
Walter Crum	178,0 „	„

§. 78.

Die Schießbaumwolle unterscheidet sich unter dem Mikroskop von der unveränderten Baumwolle nicht; sie fühlt sich aber rauher an und hat an Elasticität verloren. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Durch die Einwirkung einer siedenden Lösung von Eisenchlorür bildet die Schießbaumwolle wieder Baumwolle; wenn man die Operation unterbricht, sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, hat man reine, nur mit Eisenoxyd imprägnirte Baumwollfaser. Bei längerem Aufbewahren erleidet die Schießbaumwolle eine freiwillige Zersetzung, welche zuweilen mit einer Selbstentzündung endigt, dabei entwickeln sich Wasserdämpfe und salpetrige Säure und der rückständige Theil enthält Ameisensäure. Die Angaben über die Temperatur, bei welcher die Schießbaumwolle sich entzündet, sind sehr verschieden, was in dem durch verschiedene Bereitungsweisen nicht gleichen Producte seinen Grund haben mag. Einmal soll die Entzündung in einem trocknen Luftstrome von 43° vorgekommen sein. Meist läßt sie sich bei 90—100° ohne Gefahr trocknen. Die furchtbaren Explosionen aber in Le Bouchet und in Faversham, wo die beim Trocknen angewendete Temperatur nie über 45 bis 50° sich steigerte und die Explosion eines kleinen mit Schießbaumwolle angefüllten Magazins in Bois de Vincennes bei Paris, das an einem Tage stark von der Sonne beschienen wurde (Werther), machen die größte Vorsicht beim Trocknen und der Aufbewahrung rathsam. Durch starken Schlag und Stoß kann sich die Schießbaumwolle ebenfalls entzünden.

Das bei der Explosion der Schießbaumwolle entstehende Gasgemenge besteht aus Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxyd, Stickstoff und Wasserdampf. 1 Grm. zwischen 90 und 100° getrockneter Schießbaumwolle gab Hecker und Emil Schmid (in Chemnitz) 588 Kubikcentim. eines Gasgemenges, welches in 100 Th. enthielt

Kohlensäure	20,8
Stickoxyd	17,2
Kohlenoxyd	37,6
Stickstoff	4,0
Entzündliches Gas	4,6
Wasserdampf	15,8
	100,0.

Man hat ferner bei der Explosion der Schießbaumwolle die Bildung einer kleinen Menge einer Cyanverbindung wahrgenommen.

§. 79.

Die rasche und reichliche Gasentwickelung bei der Entzündung der Schießbaumwolle, ihre vollkommene Verbrennung, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und andere werthvolle Eigenschaften erweckten nach ihrer Entdeckung die Hoffnung, daß man sie vielleicht mit Erfolg anstatt des Schießpulvers anwenden könnte. Um den praktischen Werth der Schießbaumwolle zu prüfen, wurde 1847 von dem Bundestage eine Commission in Mainz niedergesetzt; diese Versuche fielen durchaus zu Gunsten der Schießbaumwolle aus und waren auf alle Arten von Schußwaffen ausgedehnt worden. Leider wurden diese Versuche vor ihrer gänzlichen Vollendung durch die Märzereignisse unterbrochen. Nach der Rehabilitation des Bundestages wurden die Versuche fortgesetzt und die Commission stellte den Antrag, daß der Bundestag den Professoren Schönbein und Böttger, als den ursprünglichen Erfindern der Schießbaumwolle, 40,000 fl. als Ankaufspreis bewilligen möchte. In der Sitzung des Bundestages vom 17. Juli 1852 konnte jedoch nicht Stimmenmehrheit für den Antrag erzielt werden und es wurde der Beschluß gefaßt, den Erfindern ihre Erfindung zurückzustellen. Anfang 1853 kaufte die k. k. österreichische Regierung den beiden Erfindern das Geheimniß der Bereitung der Schießbaumwolle ab, wobei dieselben die Zusicherung gaben, etwaige Verbesserungen ihr mitzutheilen.

Vielfältige Versuche, in Preußen, Bayern und Frankreich angestellt, sind ungünstig für die Schießbaumwolle als Ersatzmittel des Schießpulvers ausgefallen. Dabei ist aber nicht zu vergessen, daß bei einem Präparate wie die Schießbaumwolle, dessen Brauchbarkeit in so hohem Grade durch die Art der Zubereitung bedingt ist, ein Endurtheil wol dann erst ausgesprochen werden kann, wenn die chemische Natur und damit der Anhaltepunkt und Prüfstein für die richtige Darstellung sicherer festgestellt ist. Die Sache ist bei weitem noch nicht reif und in wissenschaftlicher Beziehung so weit, um aus dem Laboratorium des Chemikers in die Hände einer Militärcommission überzugehen.

Als Hauptübelstände, welche sich im Vergleich der Schießbaumwolle mit dem Schießpulver ergeben, werden folgende angeführt (zum Theil nach Werther):

a) eine große Ungleichmäßigkeit in der Wirkung; ein Präparat gleicher Darstellung sprengte an dem einen Tage den Lauf des Gewehres, an einem anderen wirkte es nicht so explosiv, aber sehr ungleich, und es kamen Fälle vor, in denen die Kugel wenige Schritte vor dem Laufe niederfiel. Der Grund dieser Ungleichmäßigkeit ist in der Unsicherheit der Bereitungsweise, in der freiwilligen Zersetzung des Präparates, zum großen Theile wol auch in dem Umstande zu suchen, ob die Ladung mehr oder weniger zusammengedrückt ist, da im letzteren Falle sich eine nicht außer Acht zu lassende Luftmenge eingeschlossen befindet, welche die Kraft der Schießbaumwolle bis zum Bersten des Laufes steigern kann;

b) die bei der Entzündung der Schießbaumwolle sich bildenden Gase üben einen zerstörenden Einfluß auf die Gewehre und Geschütze aus. Neue Infanteriegewehre, welche sonst 25—30,000 Schüsse mit einer Ladung von 8—10 Grammen Schießpulver aushielten, waren durch 500 Schüsse mit 2,86 Grammen Schießbaumwolle fast alle zersprengt. Ein Zwölfpfünder, dessen gewöhnliche Ladung 2 Kilogramme Pulver beträgt, wurde mit Ladungen von 200, 300, 400—700 Grammen Schießbaumwolle beschossen. Bei 400 Grammen bekam die Kanone schon bedeutende Kugellage und nach 55 Schüssen mit Ladungen von 400—700 Grammen war dieselbe völlig zu Grunde gerichtet. Die bei der Zersetzung sich bildenden sauren Dämpfe bewirken außerdem eine chemische Zerstörung;

c) im stark comprimirten Zustande zeigt sich die Schießbaumwolle unwirksam; sie eignet sich deshalb nicht zu Zündern und Raketen;

d) da die Schießbaumwolle nicht abgemessen werden kann wie das Pulver, sondern abgewogen werden muß, so geht die Anfertigung von Patronen und Kartuschen sehr langsam von statten;

e) die zu leichte Entzündlichkeit genügt allein schon, um die Schießbaumwolle von der Verwendung als Ersatzmittel des Schießpulvers auszuschließen.

Sehr günstige Resultate wurden bei der Anwendung der Schießbaumwolle zum Sprengen erhalten. Man führt als Vorzug ihrer Anwendung an, daß sie keinen Rauch giebt und der Pulverdampf sehr nachtheilig bei Sprengungen in Bergwerken und Tunneln wirkt, indem die Arbeit eingestellt werden muß, bis der Pulverdampf sich verzogen hat[1]). Tränkt man die

[1]) Werther führt dagegen an, daß sich bei der Zersetzung salpetrige Säure und Cyan bilden und zwar von letzterem so viel, daß beim Schießen in Kasematten schon nach wenigen Schüssen die Bedienungsmannschaft wegen thränender Augen abtreten mußte.

Schießbaumwolle mit einer Lösung von Salpeter oder chlorsaurem Kali, so findet eine vollständigere Verbrennung statt und sie wirkt stärker.

Die Sprengversuche von Hall und Sohn bei Erdarbeiten und zwar bei einem 28 Fuß tiefen Einschnitte in Thon und Sandstein, auf 5 Fuß dicken Schichten angestellt, ergaben, daß 1 Gewichtstheil Schießbaumwolle 6 Gewichtstheile Schießpulver ersetzen könne. Der Effect hängt auch hier viel von dem compacteren oder lockeren Zustande der Ladung ab. Wartmann fand, daß die Kraft der Schießbaumwolle, je nach Art der Waffe, 3—9 mal größer ist als die des Schießpulvers.

Daß der der Schießbaumwolle analoge Nitromannit (Knallmannit) in der Zündhütchenfabrikation anstatt des Knallquecksilbers anzuwenden vorgeschlagen wurde, ist Bd. I. p. 499 angeführt worden.

(Als Anhang zum Schießpulver.)

§. 80.

Die chemischen Principien der Feuerwerkerei.

Mit dem Namen Feuerwerksätze bezeichnet man gewisse Mischungen von brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, in einzelnen Fällen auch Theer, Pech, Werg u. s. w., mit Sauerstoff abgebenden, d. h. die Verbrennung unterhaltenden Körpern, von welchen letzteren namentlich der Salpeter und das chlorsaure Kali Anwendung finden. Diese Mischungen sollen, je nach dem Zwecke, den sie zu erfüllen haben, unter größerer oder geringerer Gas-, Licht- und Wärmeentwickelung bald schneller, bald weniger schnell verbrennen. Je nach ihrer Bestimmung nennt man diese Mischungen Brandsätze, Zündsätze, Leuchtsätze u. s. w.

Bei einer rationellen Darstellung von Feuerwerksätzen hat man darauf zu sehen, daß von den Materialien kein Ueberschuß, weder der brennbaren Körper, noch der Verbrennungsunterhalter, und von den zur Verbrennung nichts beitragenden, fremden, jedoch unvermeidlichen Substanzen, wie z. B. von den Bindemitteln, welche die pulverförmigen Sätze zusammenhalten, nur die unumgänglich nothwendige Menge angewendet werde. Es läßt sich theoretisch sehr leicht ermitteln, in welchem Gewichtsverhältniß die brennbaren Körper und die Verbrennungsunterhalter zu mischen seien. So wäre es z. B. bei der Mischung von Salpeter und Schwefel, um einen Feuerwerksatz darzustellen, unzweckmäßig, auf 1 Aequivalent Salpeter 1 Aequivalent Schwefel (I) oder auf 1 Aequivalent Salpeter 4 Aequivalente Schwefel (II) anzuwenden; im

zweiten Falle hätte man zu viel des brennbaren Körpers, im ersten Falle zu viel des Verbrennungsunterhalters angewendet:

(I) S kann aus KO, NO_5 höchstens 3 O aufnehmen, daher bleiben 3 O unbenutzt;

(II) 4 S und KO, NO_5 geben entweder KS und $2 SO_3$ oder ein Gemenge von KO, SO_3, KS und SO_2; in beiden Fällen ist daher Schwefel übrig, welcher unbenutzt bleibt.

In vielen Fällen vermag man jedoch nicht, die Art der Zersetzung der Feuerwerkssätze anzugeben, weil die Verwandtschaftskraft der in den Sätzen in Wechselwirkung tretenden Körper von den bekannten Gesetzen abweicht, je nachdem noch nicht wissenschaftlich erörterte Nebenumstände auf den Zersetzungsproceß ihren Einfluß äußern. Erst dann, wenn man die constant auftretenden Zersetzungsproducte der Feuerwerkssätze erkannt und gewisse Fragen bezüglich der Wärmeentwickelung bei der Verbrennung der brennbaren Körper zu verschiedenen Oxydationsstufen und bezüglich der specifischen Wärme beantwortet haben wird, erst dann wird man im Stande sein, zur Beurtheilung des Werthes eines Satzes chemische Principien anzuwenden. Es kommt nicht selten vor, daß man alte, aus der Vorzeit überlieferte Sätze, welche die Wissenschaft nicht zu rechtfertigen vermag, die sich aber in der Praxis bewähren, beibehält.

§. 81.

Die am häufigsten angewendeten Sätze bestehen aus Salpeter, Schwefel und Kohle und zwar entweder in dem Verhältniß wie im Schießpulver oder mit Ueberschuß von Schwefel und Kohle. Gewisse Sätze enthalten anstatt des Salpeters und neben demselben chlorsaures Kali und gewisse Salze, welche letztere nicht zur Verbrennung wesentlich sind, sondern der Mischung während des Brennens eine große Leuchtkraft oder eine bestimmte Färbung ertheilen. Zu derartigen Sätzen gehören die Signal- oder Leuchtsätze.

Feuerwerkssätze, welche bei schneller Verbrennung große Gasmengen und dadurch stark treibende Kraft entwickeln sollen, sogenannte Treibsätze, enthalten wesentlich Schießpulver. Beabsichtigt man eine langsame Verbrennung des Schießpulvers, so verwendet man dasselbe in nicht gekörntem Zustande, als Mehlpulver und mehr oder weniger stark zusammengepreßt wie in den Raketen. Will man dagegen eine plötzliche Verbrennung, wie z. B. in den Kanonenschlägen, so wendet man gekörntes Pulver an.

Der sogenannte Salpeterschwefel ist ein Gemenge von 1 Aequivalent Salpeter (3 Gewichtstheilen) und 2 Aequivalenten Schwefel (1 Ge-

wichtstheil), welches als Hauptbestandtheil für diejenigen Sätze angewendet wird, welche langsamer verbrennen und zu gleicher Zeit starkes Licht entwickeln sollen. Für sich allein ist der Salpeterschwefel keiner Anwendung fähig, weil er nicht die zu seinem Fortbrennen erforderliche Hitze entwickelt, ferner als treibende Kraft nicht benutzt werden kann, weil er im günstigsten Falle nur 1 Aequivalent schwefliger Säure zu liefern vermag:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Salpeter } KO, NO_5 \\ \text{Schwefel } 2\,S\end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{l}\text{Schwefelsaures Kali } KO, SO_3 \\ \text{Schweflige Säure } SO_2,\end{array}\right.$$

d. i. auf 1 Volumen der Mischung nur ungefähr 7,28 Volumen Gas. Deshalb vermischt man den Salpeterschwefel mit Kohle oder Mehlpulver. Der graue Satz, der als Grundmischung für andere Sätze benutzt wird, welche langsam verbrennen und dabei intensives Licht entwickeln sollen, besteht aus 93,46 Theilen Salpeterschwefel und 6,54 Theilen Mehlpulver. Dieser Satz übertrifft an Lichtstärke und ungefärbter Weiße alle übrigen Sätze; er ist dabei der einfachste, gefahrloseste und wohlfeilste. Das leuchtende Princip darin ist das nicht flüchtige und unschmelzbare schwefelsaure Kali, welches mechanisch in der Flamme durch die Gasentwickelung aufgerissen wird und so den Körper der Flamme bildet. Auf diesem Principe beruhen zunächst auch alle Färbungen der Flamme: das Salz, welches die Färbung hervorrufen soll, muß bei der Temperatur der Verbrennung des Satzes noch feuerbeständig sein. Je schwerer sich das färbende Salz in der Flamme mit aufreißen läßt, desto heftiger muß die Gasentwickelung sein. Das Substrat gefärbter Flammen muß ein weißes Licht haben; mithin können Sätze, die viel Kohle enthalten, nicht wohl die Grundlage bunter Flammen geben. Obgleich reiner Salpeterschwefel mit möglichst wenig Kohle sich in Bezug auf sein Licht am besten dazu eignen würde, so hat er doch nicht Kraft genug, um die beigemengten Substanzen in hinreichender Menge glühend emporzureißen. Ein günstiges Resultat wird mit dem Chlorkalischwefel, einem Gemisch von 1 Aequivalent chlorsaurem Kali (4 Theile) mit 2 Aequivalenten Schwefel (1 Theil) erzielt; man benutzt überhaupt dieses Gemisch als Gemengtheil zu Sätzen, bei denen schnelle Entzündlichkeit und schnelle Verbrennung in Betracht kommen. Früher wurde es als Zusatz zu solchen Feuerwerkssätzen benutzt, welche aus langsamer verbrennlichen Salzen bestanden. Ein Gemenge von Schwefel, Kohle und chlorsaurem Kali stellt ein sehr wirksames Percussionspulver dar.

Der Frictionszündsatz ist ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Schwefelantimon und chlorsaurem Kali; es ist durch Reibung, Schlag und Stoß entzündlich und findet zur Entzündung des Schießpulvers mittelst der sogenannten Schlagröhren in groben Geschützen Anwendung.

Der Satz zu Zündnadelgewehren besteht entweder aus einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Schwefelantimon oder aus einer Knallquecksilbermischung. Folgende Vorschrift liefert ein gutes Präparat: 16 Th. chlorsaures Kali, 8 Th. Schwefelantimon, 4 Th. Schwefelblumen, 1 Th. Kohlenpulver werden mit etwas Gummi- oder Zuckerwasser angefeuchtet, worauf man noch fünf Tropfen Salpetersäure hinzufügt. Von diesem Satze befindet sich eine kleine Quantität (die Zündpille) an der Patrone. Die Reibung einer im Augenblicke des Abdrückens schnell vorwärts geschobenen stählernen Nadel bewirkt die Entzündung des Satzes.

§. 82.

Die Brandsätze bestehen wesentlich aus Mehlpulver und grauem Satz und gewissen organischen Substanzen, wie Pech, Theer, Harz u. s. w., welche sich leicht entzünden und leicht verbrennlich sind, zu ihrer vollständigen Verbrennung jedoch eine viel längere Zeit brauchen, als die am langsamsten verbrennenden Feuerwerkssätze. Die Temperatur, die sich bei der Verbrennung der Sätze erzeugt, ist eine viel höhere, als die zum Entzünden von Holz erforderliche, sie ist aber zu schnell vorübergehend, um eine Entwickelung der brennbaren Gase aus dem Holze, die zum Fortbrennen desselben nothwendig sind, zu bewirken. Eine länger fortdauernde Hitze erzeugen nur jene organischen Substanzen, indem sie, durch den Feuerwerkssatz entzündet, Kohlenwasserstoffe entwickeln, welche die Entzündung von Holz und ähnlichen brennbaren Körpern bewirken.

§. 83.

Um farbige Feuer hervorzubringen, bedarf man neben dem weißen Lichte eines rothen, blauen und eines gelben; die übrigen lassen sich zum größten Theile durch Mischung hervorbringen. Die Sätze sollen mit dem geringsten Volumen die größte Wirkung erzeugen, aus den möglichst billigen Substanzen bestehen, sich unverändert aufbewahren lassen und möglichst gefahrlos in Bezug auf Explosion und Einathmung der Verbrennungsproducte sein. Das sogenannte Kaltgeschmolzenzeug, das aus grauem Satze, Mehlpulver und Schwefelantimon unter Alkohol zusammengerührt wird, wird zum weißen Feuer benutzt. Von den übrigen Körpern, welche zur Erzeugung von bunten Flammen Anwendung finden, sind es hauptsächlich der salpetersaure Baryt, der salpetersaure Strontian, das salpetersaure Natron und das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak. Anstatt des zur Hervorbringung eines rothen Feuers gebräuchlichen salpetersauren Strontians wendet man nach M. Meyer vortheilhaft ein Gemenge von 70 bis 80 Procent

Chlorkalischwefel mit 20 bis 30 Procent kohlensaurem Strontian an. Dieser Satz ist weit wohlfeiler, vollkommen luftbeständig und, wenn man das Strontiansalz und den Schwefel für sich abreibt, eben so das chlorsaure Kali, und sie dann mit der Hand mengt, so entsteht auch nicht die mindeste Gefahr. Kohlensaurer Kalk mit Chlorkalischwefel giebt ebenfalls eine schöne rothe Flamme. Gelb läßt sich mit salpetersaurem oder wasserfreiem kohlensauren Natron und Chlorkalischwefel erzeugen. Blau wird durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, Grün durch salpetersauren Baryt hervorgebracht.

Die in der Kriegsfeuerwerkerei gebräuchlichen Mischungsverhältnisse sind folgende, für 100 Theile berechnet:

	Grün.	Roth.	Gelb.	Blau.	Weiß.
Chlorsaures Kali	32,7	29,7	—	54,5	—
Schwefel	9,8	17,2	23,6	—	20
Holzkohle	5,2	1,7	3,8	18,1	—
Salpetersaurer Baryt	52,3	—	—	—	—
Salpetersaurer Strontian	—	45,7	—	—	—
Salpetersaures Natron	—	—	9,8	—	—
Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak	—	—	—	27,4	—
Salpeter	—	—	62,8	—	60
Schwefelantimon	—	—	—	—	5
Mehlpulver	—	—	—	—	15.

Zu Theaterfeuer oder bengalischen Flammen wendet man folgende Mischungen an:

Weiß:

Salpeter	32	oder	Salpeter	32
Schwefel	10		Schwefel	8
Schwefelantimon	3		Schwefelantimon	12
Ungelöschter Kalk	4		Mennige	11

Roth:

Salpetersaurer Strontian	20	oder	Salpetersaurer Strontian	24
Chlorsaures Kali	2		Chlorsaures Kali	3
Schwefel	5		Schwefel	8
Schwefelantimon	2		Schwefelkupfer	3
Kohle	1		Calomel	6
			Schellac	1

Gelb:

Salpetersaures Natron	48	oder	Schwefelantimon	4
Schwefel	16		Kohle	1

Grün:

			Salpetersaurer Baryt	10
			Chlorsaures Kali	4
Salpetersaurer Baryt	8		Calomel	10
Chlorsaures Kali	3	oder	Schwefel	8
Schwefel	3		Kienruß	2
			Schellac	1

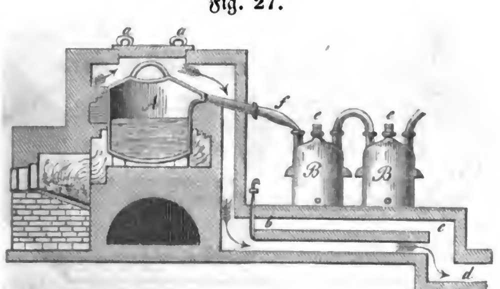
Die Salpetersäurefabrikation.

§. 84.

Die Salpetersäure (acide azotique, acide nitrique, *azotic acid, nitric acid*) oder das Scheidewasser (eau forte), so genannt, weil man sich früher dieser Säure zum Scheiden des Goldes vom Silber bediente, ist eine Verbindung von NO_5 mit HO (daher NHO_6), welche mit Basen, besonders mit Natron und Kalk, seltener mit Kali verbunden, in der Natur sich findet und aus den salpetersauren Salzen durch Erhitzen derselben mit einer stärkeren Säure gewonnen wird. In früherer Zeit erhitzte man behufs der Darstellung der Salpetersäure Salpeter mit Thon oder mit Eisenvitriol; in beiden Fällen entwich die Salpetersäure des Salpeters, im ersteren Falle blieb kieselsaures Thonerde-Kali, im zweiten schwefelsaures Kali gemengt mit Eisenoxyd (Colcothar) zurück. Seitdem der Preis der Schwefelsäure ein so überaus niedriger geworden ist, zersetzt man allgemein den Salpeter durch diese Säure.

Man stellt die Salpetersäure fabrikmäßig dar, indem man in einen gußeisernen Kessel A (Fig. 27) durch die obere Oeffnung das salpetersaure Salz (Kali- oder Natronsalpeter) einführt und mit Hülfe eines Trichters

Fig. 27.



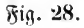
Schwefelsäure auf das Salz gießt, den Kessel verschließt und durch eine mit Lehm ausgefütterte eiserne Röhre mit dem gläsernen Retortenhalse f verbindet, der in die als Vorlage dienende steinerne Flasche mündet. Die Flasche B steht durch ein Rohr mit einer zweiten ähnlichen Flasche B in Verbindung, diese mit einer dritten u. s. f., in welcher die in der ersten Flasche nicht con-

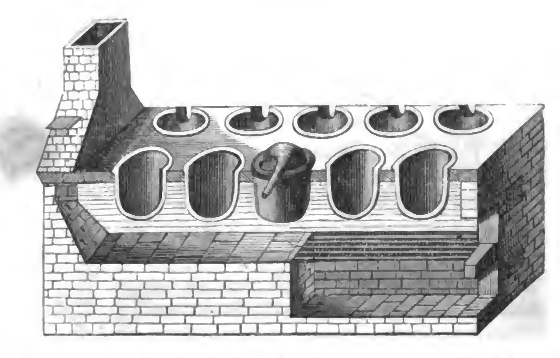
densirten Dämpfe aufgefangen werden. Der Feuerraum ist so eingerichtet, daß die Flamme das ganze Gefäß und auch den Deckel umspielt. Die Feuergase entweichen durch den Kanal b, c, d. Im Anfange der Operation ist der in dem Kanal vorhandene Schieber niedergeschoben, so daß er den untern Kanal schließt; der Rauch geht dann durch b, c und erwärmt die Vorlagen B, B, was erforderlich ist, um ein Springen derselben durch die überdestillirende heiße Säure zu verhüten. Sobald die Destillation im Gange ist, stellt man den Schieber so, daß b, c geschlossen ist und die Verbrennungsgase nur durch den unteren Kanal entweichen können.

Die in den ersten als Vorlage dienenden Flaschen enthaltene Salpetersäure ist für den Verkauf hinlänglich stark, während die späteren, in welche zur besseren Condensation der Dämpfe Wasser durch die Oeffnung e eingegossen worden war, eine schwächere Säure, das gewöhnliche Scheidewasser enthalten.

§. 85.

Häufig wendet man zur Destillation der Salpetersäure die sogenannten Galeerenöfen an, wobei man die Salpetersäure aus gläsernen Retorten destillirt. Die Bauart dieser Oefen ist aus der Zeichnung (Fig. 28) ersichtlich.


Fig. 28.



Beabsichtigt man chemisch reine Salpetersäure darzustellen, so stellt man die zuerst bei der Destillation übergehende Portion als salzsäurehaltig bei Seite.

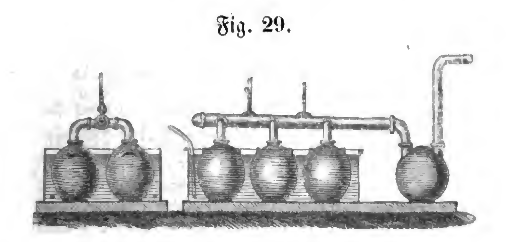
Die anzuwendenden Quantitäten der Materialien betragen auf

30	Kilogr. Kalisalpeter	29	Kilogr. engl. Schwefelsäure,
17	„ Natronsalpeter	14,6	„ „ „

Die auf diese Weise erhaltene Salpetersäure ist das erste Hydrat: NO_5. HO und erscheint als farblose, durchsichtige Flüssigkeit von 1,55 specifischem Gewicht und 80 ° C. Siedepunkt. An der Luft raucht sie, indem sie aus derselben Feuchtigkeit anzieht. Mit Wasser zusammengebracht, erhitzt sich die Salpetersäure und ihr Siedepunkt steigt. Eine Säure aus 100 Theilen Salpetersäure (NO_5, HO) und 50 Theilen Wasser bestehend, siedet erst bei 129 °; bei weiterer Verdünnung erniedrigt sich der Siedepunkt, so daß beim Erhitzen einer verdünnten Salpetersäure über 100 ° zuerst Wasser mit etwas Salpetersäure übergeht, bis endlich der Siedepunkt nach und nach wieder bis auf 130 ° gestiegen ist, bei welcher Temperatur das doppelte Scheidewasser (von 1,35 — 1,45 specifischem Gewicht) überdestillirt. Das gewöhnliche einfache Scheidewasser hat ein specifisches Gewicht von 1,19 bis 1,25.

Die stärkere Salpetersäure ist gewöhnlich durch Untersalpetersäure gelb oder roth gefärbt; wenn es sich darum handelt, eine farblose, von Untersalpetersäure vollkommen freie Salpetersäure darzustellen, erhitzt man dieselbe in gläsernen Ballons, die in einem bis auf 80 — 90 ° erhitzten Wasserbade sich befinden (Fig. 29), so lange als noch rothe Dämpfe entweichen, welche letztere man entweder in eine Schwefelsäurekammer leitet und sie sofort verwerthet oder sie durch ein Rohr ins Freie führt. Durch dieses Erhitzen wird

Fig. 29.



zugleich die vorhandene Salzsäure in Gestalt von Chlor verflüchtigt. Von vielleicht vorhandener Schwefelsäure kann man die Salpetersäure durch Destillation über salpetersauren Baryt und von den letzten Spuren von Salzsäure durch Destillation über salpetersaures Silberoxyd befreien.

Nach Ure steht das specifische Gewicht einer Salpetersäure mit seinem Gehalte an concentrirter Salpetersäure und wasserfrei gedachter Salpetersäure (NO_5) in folgendem Zusammenhange:

Specif. Gewicht der Säure.	Flüssige Säure. Proc.	Wasser-freie Säure. Proc.	Specif. Gewicht der Säure.	Flüssige Säure. Proc.	Wasser-freie Säure. Proc.	Specif. Gewicht der Säure.	Flüssige Säure. Proc.	Wasser-freie Säure. Proc.
1,5000	100	79,700	1,3783	66	52,602	1,1833	32	25,504
1,4980	99	78,903	1,3732	65	51,805	1,1770	31	24,707
1,4960	98	78,106	1,3681	64	51,068	1,1709	30	23,900
1,4940	97	77,309	1,3630	63	50,211	1,1648	29	23,113
1,4910	96	76,512	1,3579	62	49,414	1,1587	28	22,316
1,4880	95	75,715	1,3529	61	48,617	1,1526	27	21,519
1,4850	94	74,918	1,3477	60	47,820	1,1465	26	20,722
1,4820	93	74,121	1,3427	59	47,023	1,1403	25	19,925
1,4790	92	73,324	1,3376	58	46,226	1,1345	24	19,128
1,4760	91	72,527	1,3323	57	45,429	1,1286	23	18,331
1,4730	90	71,730	1,3270	56	44,632	1,1227	22	17,534
1,4700	89	70,933	1,3216	55	43,835	1,1168	21	16,737
1,4670	88	70,136	1,3163	54	43,038	1,1109	20	15,940
1,4640	87	69,339	1,3110	53	42,241	1,1051	19	15,143
1,4600	86	68,542	1,3056	52	41,444	1,0993	18	14,346
1,4570	85	67,745	1,3001	51	40,647	1,0935	17	13,549
1,4530	84	66,948	1,2947	50	39,850	1,0878	16	12,752
1,4500	83	66,155	1,2887	49	39,053	1,0821	15	11,955
1,4460	82	65,354	1,2826	48	38,256	1,0764	14	11,158
1,4424	81	64,557	1,2765	47	37,459	1,0708	13	10,361
1,4385	80	63,760	1,2705	46	36,662	1,0651	12	9,564
1,4346	79	62,963	1,2644	45	35,865	1,0595	11	8,767
1,4306	78	62,166	1,2583	44	35,068	1,0540	10	7,970
1,4269	77	61,369	1,2523	43	34,271	1,0485	9	7,173
1,4228	76	60,572	1,2462	42	33,474	1,0430	8	6,376
1,4189	75	59,775	1,2402	41	32,677	1,0375	7	5,579
1,4147	74	58,978	1,2341	40	31,880	1,0320	6	4,782
1,4107	73	58,181	1,2277	39	31,083	1,0267	5	3,985
1,4065	72	57,384	1,2212	38	30,286	1,0212	4	3,188
1,4023	71	56,587	1,2148	37	29,489	1,0159	3	2,391
1,3978	70	55,790	1,2084	36	28,692	1,0106	2	1,594
1,3945	69	54,993	1,2019	35	27,895	1,0053	1	0,797
1,3882	68	54,196	1,1958	34	27,098			
1,3833	67	53,399	1,1895	33	26,301			

Salpetersäure von 1,52 siedet bei 86°
,, ,, 1,50 ,, ,, 99°
,, ,, 1,45 ,, ,, 115°
,, ,, 1,42 ,, ,, 123°
,, ,, 1,40 ,, ,, 119°
,, ,, 1,35 ,, ,, 117°
,, ,, 1,30 ,, ,, 113°
,, ,, 1,20 ,, ,, 108°
,, ,, 1,15 ,, ,, 104°

§. 86.

Wenn man bei der Darstellung der Salpetersäure auf 50 Theile Kalisalpeter 48 Theile Schwefelsäure verwendet, so erhält man als Destillat eine rothgelbe Flüssigkeit, aus einem Gemenge von Salpetersäure und Untersalpetersäure bestehend. Diese Flüssigkeit führt den Namen rauchende Salpetersäure. Bei Anwendung gleicher Aequivalente von Kalisalpeter und Schwefelsäure wird nämlich nur die Hälfte der Salpetersäure ausgetrieben, die andere Hälfte aber zerlegt in Untersalpetersäure und Sauerstoff, welche erstere sich mit der unzerlegten Salpetersäure zu rauchender Salpetersäure vereinigt:

2 Aequ. Kalisalpeter 2 KO, NO_5 und 2 Aequ. Schwefelsäure 2 SO_3, HO	geben	2 Aequ. schwefelsaures Kali 2 KO, SO_3 und 1 Aequ. rauchende Salpetersäure $\left\{ \begin{matrix} NO_5, HO \\ NO_4, HO \end{matrix} \right\}$ + 1 Aequival. Sauerstoff.

Wendet man dagegen zur Zersetzung des Kalisalpeters zwei Aequivalente Schwefelsäure an (30 : 29), so erhält man alle Salpetersäure unzersetzt und in der Retorte bleibt zweifach schwefelsaures Kali zurück:

1 Aequ. Kalisalpeter KO, NO_5 und 2 Aequ. Schwefelsäure 2 SO_3, HO	geben	1 Aequ. zweifach schwefelsaures Kali $KO, 2 SO_3, HO$ und 1 Aequ. Salpetersäure NO_5, HO.

§. 87.

Die technische Anwendung der Salpetersäure beruht auf ihrer Eigenschaft, mit gewissen Körpern zusammengebracht, in Stickoxyd (NO_2) und Untersalpetersäure (NO_4) und in Ozon (ȯ) zu zerfallen; letzteres bildet entweder mit dem betreffenden Körper ein Oxyd oder es oxydirt ihn zu eigenthümlichen Verbindungen, während die Untersalpetersäure bei Gegenwart organischer Verbindungen zuweilen in die Zusammensetzung der organischen Körper eintritt und sogenannte Nitroverbindungen (Nitrobenzol oder künstliches Bittermandelöl, Schießbaumwolle, Pikrinsäure) bildet. Eine große Anzahl der Metalle löst sich in Salpetersäure, wenn dieselbe nicht zu concentrirt ist. Höchst concentrirte Salpetersäure kann mit Blei und Eisen zusammengebracht werden, ohne daß eine Zersetzung der Salpetersäure stattfindet. Eiweißähnliche Körper (Haut, Wolle, Seide, Horn, Federn) werden durch starke Salpetersäure dauernd gelb gefärbt (wahrscheinlich durch Bildung von Pikrinsäure), daher ihre Anwendung zum Gelbfärben der Seide 2c.; längere Zeit fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure auf die genannten Stoffe führt ihre

gänzliche Zerstörung und theilweise Ueberführung in Pikrinsäure herbei. Viele stickstofffreie organische Stoffe, wie Cellulose, Stärkmehl, Zucker 2c., werden durch die Einwirkung von Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure zerstört. Kurze Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure führt das Stärkmehl in Dextrin, concentrirte Salpetersäure führt es in das explosive Xyloïdin über. Die Eigenschaft der Salpetersäure, gewisse Farbstoffe, wie das Indigblau, zu zerstören, benutzt man in der Kattundruckerei, um durch Aufdrucken von Salpetersäure auf blauem Grunde gelbe Muster zu erzeugen, ferner in der Tuchweberei zum Gelbbeizen der Sahlleisten, damit die Tuche das Aussehen von in der Wolle gefärbten Geweben annehmen, bei denen die gelben Leisten angewebt sind. In der Hutfabrikation verwendet man eine Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure, um die glatten Haare zum Verfilzen geeignet zu machen. Ein Hauptverbrauch der Salpetersäure ist zur Fabrikation der Schwefelsäure; sie findet ferner in der Metallverarbeitung manchfache Anwendung, so u. A. um Stahl und Kupfer zu ätzen, zum Gelbbrennen des Messings und der Bronze, zum Färben des Goldes u. s. w.

Das Kochsalz.

§. 88.

Vorkommen desselben.

Das **Kochsalz** (sel marin, *common salt*) ist Chlornatrium (chlorure de sodium, *chloride of sodium*) NaCl und besteht in 100 Theilen aus

Chlor 60,41
Natrium 39,58.

Bei Gegenwart von Wasser kann man das Chlornatrium auch als **salzsaures Natron** betrachten; nach dieser Anschauungsweise besteht es in 100 Theilen aus

Salzsäure 53,846
Natron 46,154.

Als **Steinsalz** (sel gemme, sel de roche, *rock-salt*) findet sich das Kochsalz in großen Massen. Es kommt mit Zwischenlagern von Thon und Gyps in großen, fast ganz reinen Stöcken in Lagern von bedeutender Mächtigkeit, meist erst in Tiefen von 300 Fuß vor. Massenhafte Steinsalzlager finden sich längs der Karpathen in Galizien bei Wieliczka im tertiären Gebirge, in der Kreideformation bei Cardona in der spanischen Provinz Catalonien; in den Alpen und zwar in den Ostalpen Bayerns und Tyrols sind die allbekannten Salzlager von Berchtesgaden, Hall, Hallein, Ischl u. s. w. In

der Triasformation kommen wichtige Salzlager vor im Teutoburger Walde, im nördlichen Württemberg (Friedrichshall, Schwäbischhall, Clemenshall), im Schwarzwalde (Rottenmünster, Sulz, Schwenningen), in der preußischen Provinz Sachsen (Artern, Schönebeck, Dürrenberg, Kötschau, Teuditz, Kösen). Nicht selten findet sich das Steinsalz mit Thon oder Mergel gemengt und bildet dann den Salzthon oder das Haselgebirge. Von den ursprünglichen Lagerstätten des Steinsalzes ist sein secundäres Vorkommen zu unterscheiden. Atmosphärische Wässer, welche in die Tiefe dringen, lösen Salztheile auf und führen sie auf die Oberfläche. Auf solche Weise bilden sich sowol einzelne Salzquellen, als auch Salzsümpfe und Salzseen, aus denen durch allmälige Verdampfung das Salz sich wieder abscheidet; damit steht auch das Vorkommen des Kochsalzes als Efflorescenz aus dem Boden der Salzsteppen (Steppensalz, Wüstensalz, Erdsalz) in Zusammenhang. Was die Bildung der Salzquellen oder Soolen betrifft, so erleidet es keinen Zweifel, daß sie ihren Kochsalzgehalt durch Auslaugung von Steinsalz sich aneigneten. Der großen Verbreitung der Flötzformation, welche durch das Vorkommen von Steinsalz sich besonders auszeichnet, entspricht die große Anzahl von Salzquellen in Deutschland. Das Kochsalz findet sich endlich im Meerwasser als See- oder Meersalz (sel marin, *sea salt*, *bay salt*).

Man gewinnt das Kochsalz demnach

1) aus dem Meerwasser,
2) als Steinsalz,
3) aus den Salzquellen oder Soolen.

§. 89.

Gewinnung des Kochsalzes aus dem Meerwasser.

Das Meerwasser der verschiedensten Gegenden enthält immer dieselben Bestandtheile. Die Verschiedenheit in der Menge derselben ist äußerst gering und wird durch gewisse örtliche Verhältnisse, durch den Untergrund des Meeres, durch die Verdünnung des Meerwassers an den Küsten und Mündungen der Flüsse durch Flußwasser, durch Eismassen in den Polargegenden u. s. w. bedingt. Im Allgemeinen hat man die Beobachtung gemacht, daß der Salzgehalt des Meerwassers vom Pol nach dem Aequator sowol, als auch von der Oberfläche nach dem Grunde des Meeres hin zunimmt. Das specifische Gewicht des Meerwassers schwankt bei $+17^{0}$ zwischen 1,0269 und 1,0289. Die Menge der festen Bestandtheile beträgt in 100 Theilen Meerwasser aus:

dem großen Ocean	3,47 Th.
dem atlantischen Ocean	3,55 „



der Nordsee 3,43 Th.
dem Mittelmeere bei Cette 3,76 „
der Ostsee 3,24 „

100 Theile der wasserfreien Salze des Wassers vom atlantischen Ocean und der Nordsee bestehen aus:

	Gumming, L. Mulder, Vlaanderen.	Backs.	Mulder.	Dumenil.	Murray.	Clemm.	Schweitzer.	Calamai.	Regnault.	von Bibra.					Figuier und Mialhe.	Riegel.
Chlornatrium	78,5	77,4	80,3	80,8	81,8	78,0	76,7	78,9	76,5	78,0	78,9	76,7	77,5	74,8	78,9	75,2
Chlormagnesium	9,4	9,2	11,9	8,0	8,0	7,6	10,4	8,6	10,2	6,2	5,9	8,5	7,7	10,6	8,6	9,0
Schwefelsaure Magnesia	6,4	6,5	4,8	7,7	7,0	6,5	6,5	7,7	6,5	5,1	5,2	5,1	5,4	5,1	7,7	6,0
Schwefelsaurer Kalk	4,4	3,6	1,6	1,8	3,2	3,7	4,0	3,7	4,0	5,8	4,4	4,6	4,9	4,7	3,7	7,6
Chlorkalium	1,0	3,3	1,0	1,3	—	4,2	2,2	0,25	2,0	4,1	4,3	4,0	3,3	3,8	0,25	0,9
Brommagnesium	0,17	—	—	—	—	—	0,1	0,4	0,1	0,8	1,3	1,1	1,2	1,0	0,4	0,5
Kohlensaurer Kalk	0,04	—	—	—	—	—	0,1	0,4	0,1	—	—	—	—	—	0,4	0,5
Kieselsäure	0,000	—	0,4	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	—
Ammoniak	0,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Das Wasser der Binnenseen hat eine andere Zusammensetzung, wie aus folgenden Analysen hervorgeht. 1000 Theile Wasser

	des schwarzen Meeres [1])	des asowschen Meeres [2])	des kaspischen Meeres		des todten Meeres		
bestehen aus			a [3])	b [4])	a [5])	b [6])	c [7])
Chlornatrium	14,019	9,658	3,673	0,754	0,657	1,211	0,785
Chlorkalium	0,189	0,127	0,076	—	0,139	0,121	0,065
Chlormagnesium	1,303	0,887	0,632	—	1,054	0,782	1,459
Chlorcalcium	—	—	—	—	0,289	0,245	0,310
Brommagnesium	0,005	0,003	Spuren	—	0,025	0,025	—
Kohlensaurer Magnesia	0,208	0,128	0,012	0,018	—	—	—
Kohlensaurem Kalk	0,358	0,022	0,170	0,440	—	Spuren	—
Schwefelsaurem Natron	—	—	—	0,036	—	—	—
Schwefelsaurer Magnesia	1,470	0,764	1,238	—	—	—	—
Schwefelsaurem Kalk	0,1047	0,287	0,490	0,406	0,008	0,006	0,007
Organischer Substanz	Spuren	Spuren	Spuren	—	—	0,006	—

§. 90.

Man erhält das Kochsalz aus dem Meerwasser

a) vermittelst der Salzgärten durch Verdunstung;

b) mit Hülfe von Frost;

c) mit Hülfe von Brennmaterial.

Die Gewinnung des Kochsalzes aus dem Meerwasser mit Hülfe von Salzgärten (marais salans) geschieht im südlichen Frankreich, in Spanien, Portugal, auf Sicilien, bei Triest und Venedig, bei Capodistria und Pirano in Illyrien, auf der Insel Pago, bei Ragusa in Dalmatien ꝛc. auf folgende Weise: Man legt die Salzgärten in einer flachen Gegend am Meeresufer an und zwar so, daß sie gegen die Fluth geschützt sind; das Meerwasser geht zuerst in ein großes Reservoir J (jas), in welchem es höchstens 6 Fuß und mindestens 1 Fuß hoch steht. In diesem Behälter setzen sich alle Substanzen ab, welche suspendirt in dem Meerwasser sich befanden. Durch den hölzernen Kanal G (gourmas) läuft das Wasser in die kleineren Behälter c, c, c (couches), aus welchen es durch unterirdische Röhren F (faux gourmas) in die Gräben M, M (mort) fließt, welche den Salzgarten allenthalben umgeben.

[1]), [2]) und [3]) Goebel, Reisen in die Steppen des südlichen Rußlands.

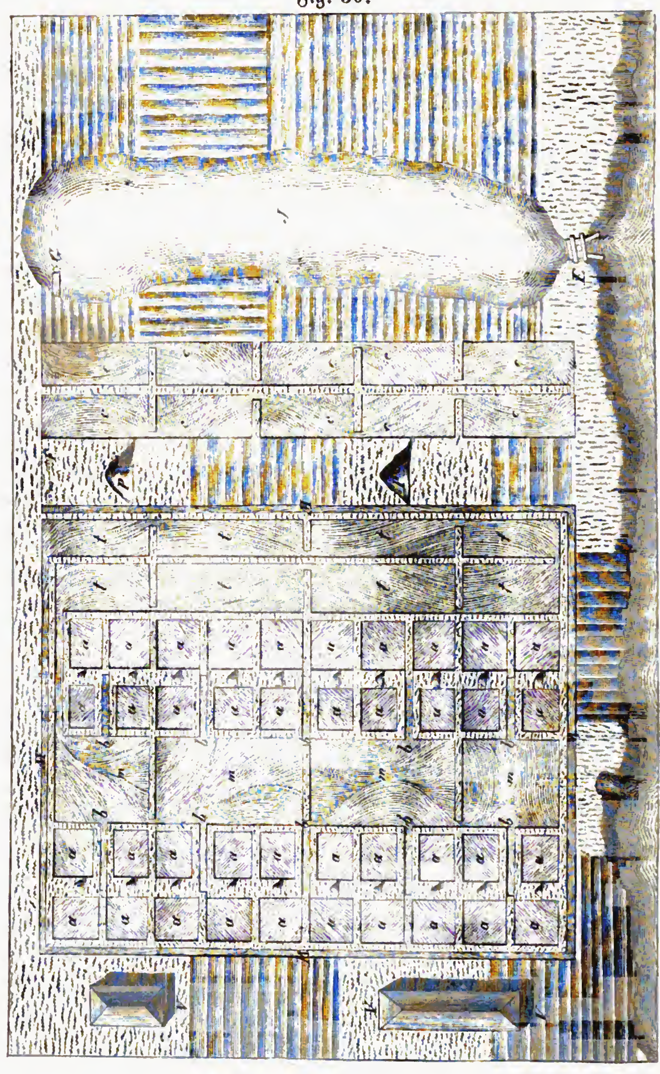
[4]) H. Rose, Poggendorff's Annal. XXXV. p. 169.

[5]) Marchand, Journal für prakt. Chemie XLVII. p. 353.

[6]) Th. J. und W. Herapath, Chemic. Society Quarterl. Journ. II. p. 336.

[7]) Booth und Muckle, Narrative of the United States Expedition to the river Jordan and the Dead Sea; by W. F. Lynch. Philadelphia 1849. p. 509.

Fig. 30.



Aus diesen Gräben gelangt das Wasser in die Behälter t, t (tables) und von da in die Reservoirs m, m (muant). Zuletzt läuft es durch die Kanäle b, b, b (brassours) in die kleinen Behälter a, a, a (aires), in welchen sich das Seesalz zum großen Theil auf der Oberfläche des Wassers abscheidet. Das Salz wird gesammelt und auf den Gängen, welche die kleinen Behälter a, a, a von einander trennen, angehäuft. Man beginnt die Arbeit im März und beschließt sie im September. Zuerst reinigt man die Behälter von abgesetztem Schlamm, indem man die Verbindung der Behälter m und t unterbricht und den unterirdischen Kanal C (coy) öffnet. Das Wasser fließt aus den Behältern ab und nimmt alle Unreinigkeit mit sich fort. Hierauf läßt man alles Wasser aus a, a nach m laufen, zuletzt aus t, t nach a, a. Nachdem die Salzgärten gereinigt sind, läßt man das Meerwasser aus J nach c fließen u. s. f. Um das Wasser von b nach a zu leiten, stellt man durch ein Loch mit Hülfe eines Pfahles die Communication her. Steht das Wasser ungefähr einen Zoll hoch in den kleinen Abtheilungen a, so wird das Loch wieder verstopft. Bei günstigen Witterungsverhältnissen (Sonne und Wind) geht die Verdunstung so rasch vor sich, daß wöchentlich zwei bis drei mal, ja selbst zuweilen täglich das Salz aus a, a herausgekrückt werden kann. Man bildet aus dem herausgenommenen Salze entweder Kegel P (pilots) oder Pyramiden v (vaches), welche man durch Bedecken mit Seegras oder Stroh gegen den Regen schützt. Indem diese Haufen sich längere Zeit überlassen bleiben, ziehen die zerfließlichen Salze — das Chlormagnesium und das Chlorcalcium — sich in den Boden und hinterlassen das Seesalz ziemlich rein.

100 Theile Seesalz enthielten:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Chlornatrium	95,91	96,35	95,19	89,19	80,09	93,5
Chlormagnesium	0,46	0,50	—	—	—	2,85
Schwefelsaures Natron	0,40	0,51	—	—	—	—
Schwefelsauren Kalk	0,49	0,45	0,56	0,81	3,57	1,50
Unlöslichen Rückstand	0,16	0,07	—	0,2	0,2	0,4
Wasser	2,58	2,12	2,45	3,60	8,36	—
Schwefelsaure Magnesia	—	—	1,69	6,20	7,27	1,75

a Seesalz von St. Felice bei Venedig, b von Trapani in Sicilien (a und b analysirt von Schrötter und Pohl), c von St. Ubes in Portugal 1. Qualität, d 2. Qualität, e 3. Qualität, f schottisches Seesalz (c, d, e analysirt von Berthier, f von Henry).

Wie aus vorstehenden Analysen hervorgeht, enthält das Seesalz der Salzgärten kein Kali oder nur Spuren davon. Es war daher ein großer Fortschritt in der Verarbeitung des Meerwassers, auch auf die Mutterlaugen

Rücksicht zu nehmen und aus diesen namentlich die Kalisalze abzuscheiden. Mit Bezugnahme auf die Beschreibung der Darstellung der Potasche aus dem Meerwasser (d. Bd. p. 20) theilen wir im Folgenden die Resultate einer ausführlichen Untersuchung von J. Usiglio [1]) über die Bestandtheile und die Verarbeitung der Mutterlaugen mit.

1 Liter Mutterlauge enthielt folgende Bestandtheile (in Grammen ausgedrückt):

	25° B. = 1,210 specifisches Gewicht.	30° B. = 1,264 specifisches Gewicht.	35° B. = 1,320 specifisches Gewicht.
Schwefelsauren Kalk . .	2,07	—	—
Schwefelsaure Magnesia .	22,64	78,76	114,48
Chlormagnesium . . .	29,55	101,60	195,31
Chlorkalium	4,90	18,32	32,96
Bromnatrium	5,23	14,72	20,39
Chlornatrium	268,90	212,80	159,79
Summa der Bestandtheile	333,29	426,20	522,93

Die erste Mutterlauge giebt, nach weiterer Verdunstung, ein Gemenge von Kochsalz, schwefelsaurer Magnesia und zuweilen Chlorkalium; die davon getrennte zweite Mutterlauge setzt durch Abkühlung aufs Neue ziemlich reine schwefelsaure Magnesia ab; die dritte Mutterlauge (von 33—34° B. und 1,308 bis 1,320 spec. Gewicht) giebt nach weiterer Verdunstung eine sehr gemischte Krystallisation aus Kochsalz, schwefelsaurer Magnesia, Chlor- und Brommagnesium und schwefelsaurem Magnesia-Kali ($MgO, KO, 2 SO_3 + 6 Aq.$). Die davon getrennte vierte Mutterlauge liefert das Doppelsalz aus Chlorkalium und Chlormagnesium ($2 MgCl + KCl$) + 12 Aq., aus welchem (§. 16) die Potasche dargestellt wird. Die letzte Mutterlauge enthält wesentlich Chlormagnesium, welches im Herbst bei + 5 bis 6° reichlich auskrystallisirt.

Von großer Wichtigkeit sind die Meersalinen (marinhas) Portugals, in welchen im Durchschnitt jährlich 5 Millionen Centner Kochsalz bereitet werden. Das portugiesische Seesalz steht in dem Rufe von großer Güte, aber besonders sind es die Meersalinen von St. Ubes und Alcacer do Sal, deren Producte fast von allen cultivirten Ländern zu besonderen Zwecken gesucht werden. Man ist nämlich der Ansicht, daß das Seesalz von St. Ubes

[1]) J. Usiglio (1849), Annal. de chemie et de physique (3) XXVII. p. 172.

(setubaler Salz) zum Einpökeln des Fleisches und der Fische durch kein anderes in der Wirksamkeit übertroffen wird, so daß auch England einen großen Theil seines Bedarfes jährlich von St. Ubes für seine Marine bezieht. Unter den Meersalinen auf der Insel Sicilien sind wegen ihrer großen Salzproduction ausgezeichnet: Trapani, wo jährlich 1,332,000 Centner Seesalz bereitet werden, und Agosta mit einer Production von 118,000 Centnern.

§. 91.

Auch durch Frost läßt sich aus dem Meerwasser das Kochsalz gewinnen. Die dabei angewendete Methode gründet sich darauf, daß eine Lösung von Kochsalz bei einer Temperatur von einigen Graden unter dem Gefrierpunkte des Wassers sich spaltet in fast reines gefrierendes Wasser und in eine flüssigbleibende reichhaltigere Soole. Entfernt man das Eis und setzt man die Flüssigkeit von Neuem der Kälte aus, so läßt sich wieder ein Theil ihres Wassers als Eis entfernen und man erhält endlich eine Salzsoole, aus welcher sich durch schwaches Eindampfen schon Kochsalz ausscheidet. Um ein reineres Product zu erhalten, reinigt man die Soole vor dem Eindampfen durch Kalk, wodurch die Magnesia- und Thonerdesalze zersetzt werden.

Heß [1]) erhielt bei der Untersuchung von Kochsalz aus den Salinen von Irkutsk (Ostsibirien) und von Salz aus dem Ochotskischen Meere in der Nähe von Ischiginsk, welche Salze man sämmtlich durch Gefrieren der Soole und des Meerwassers gewinnt, folgende Resultate:

	Salz aus dem Ochotskischen Meere.	Salz der Salinen von Ustkutzk.	Desgleichen von Irkutsk.	Desgleichen von Selengisk.
Chlornatrium . .	77,60	74,84	91,49	74,71
Schwefelsaures Natron	13,60	15,20	2,76	13,80
Chloraluminium . .	6,20 [2])	1,17	2,60	6,50
Chlorcalcium . . .	0,94	5,21	1,10	1,44
Chlormagnesium . .	1,66	3,57	2,05	3,55
	100,00	100,00	100,00	100,00

[1]) Beiläufig sei angeführt, daß Heß bei der Analyse des Flusses Sagis in der Kirgisensteppe in 1000 Theilen Wasser fand:

Chlornatrium 70,598, Chlorcalcium 4,511,
Chlormagnesium 3,941. Schwefelsaures Natron 6,835.

[2]) Enthielte das Meerwasser von Ochotsk so viel Chloraluminium, daß das daraus dargestellte Salz noch 6 Proc. davon zurückhalten könnte, so würde das Meerwasser als die reichste Quelle zur Bereitung von Thonerde angesehen werden können.

Wird die Lauge vorher mit Kalk behandelt, so erhält man ein reineres Salz und umgeht den Verlust, welchen man sonst beim Aufbewahren durch das Zerfließen des Chloraluminiums und Chlormagnesiums erfährt. Außerdem wird auch das Salz durch das Behandeln mit Kalk gesünder und soll nicht, wie das nicht gereinigte Salz, scorbutische Krankheiten, welche im östlichen Sibirien zu den verbreitetsten Krankheiten gehören und dem Genusse des Seesalzes zugeschrieben werden, erzeugen.

§. 92.

Das mit Hülfe von Brennmaterial aus dem Meerwasser dargestellte Kochsalz (sel ignifère) wird in der Normandie, besonders zu Avranchin, auf folgende Weise gewonnen:

Man benutzt dort den salzhaltigen Sand an der Meeresküste, um das Seewasser mit dem darin enthaltenen Salze zu sättigen. Das so erhaltene salzreichere Seewasser wird darauf abgedampft. Häufig wird am Ufer ein Damm oder Wall von Meeressand aufgeworfen, welcher zur Zeit der höchsten Fluth vom Meere überfluthet wird. In der Zwischenzeit von einer Fluth zur anderen wird der Sand theilweise trocken und bedeckt sich an der Oberfläche mit einer Efflorescenz von Seesalz. Nur der vollkommen trockene Sand wird gesammelt und zwar täglich zwei bis drei mal an der nämlichen Stelle. Die heißen Sommertage sind für das Sammeln des Sandes am günstigsten. Um den Sand auszulaugen, werden hölzerne Kästen angewendet, deren Böden aus schwachen Brettern bestehen, die man mit Strohschichten bedeckt. Die Kästen werden mit dem salzhaltigen Sand gefüllt und über denselben in jeden Kasten 700 bis 800 Liter Seewasser gegossen. Indem dasselbe durch den Sand sickert, erhält es ein specifisches Gewicht von 1,14 bis 1,17. Die Dichte dieser Soole wird mit Hülfe dreier Wachskugeln bestimmt, die mit Blei belastet sind. Die Salzsieder zu Avranchin halten Soole von 1,16 specifischem Gewicht für die zum Abdampfen am meisten sich eignende. Das Wasser wird in flachen viereckigen Bleipfannen eingesotten. Während des Siedens wird fleißig abgeschäumt und von Zeit zu Zeit neues Salzwasser nachgefüllt, bis das Salz sich krystallisch auszuscheiden beginnt. Ist dieser Zeitpunkt gekommen, so setzt man noch eine kleine Menge Salzwasser hinzu, um die Bildung von neuem Schaum zu bewirken, welchen man wieder entfernt. Hierauf wird unter fortwährendem Umrühren die Masse zur Trockne gebracht. Die so erhaltene fein zertheilte, aber höchst unreine Masse wird in einem Korb über der Siedepfanne aufgehängt. Durch die Einwirkung der Wasserdämpfe werden die zerfließlichen Salze — Chlormagnesium und Chlorcalcium — zum größten Theile entfernt. Darauf bringt man das

Salz in ein Magazin, dessen Boden aus durch Auslaugen gereinigtem, trocknem und festgestampftem Sand besteht. Hier vollendet sich die Reinigung des Salzes von den zerfließlichen Salzen, wodurch es noch gegen 20 bis 28 Procent an Gewicht verliert. Das so erhaltene Salz ist weiß und sehr rein. 700 bis 800 Liter Salzwasser liefern, je nach dem Salzgehalt des angewendeten Sandes, 150 bis 225 Kilogramm Salz.

Henry fand in dem Seesalz von St. Martin (am Kanal La Manche) in den Laverien dargestellt:

Chlornatrium	95,95
Chlormagnesium	0,35
Gyps	1,95
Schwefelsaure Magnesia	0,425
Unlösliches	1,00.

Gegenwärtig gewinnt man nur noch wenig Salz nach der vorstehend beschriebenen Methode (laveries).

Zu Ulverstone in Lancashire wendet man jetzt noch ein Verfahren zur Gewinnung des Seesalzes aus dem Meerwasser an, welches dem französischen sehr ähnlich ist. Eine andere Methode ist zu Lymington an der Küste von Hampshire, so wie auf der Insel Wight gebräuchlich; sie besteht darin, das Seewasser durch natürliche Verdampfung etwa bis zu $^1/_6$ des ursprünglichen Volumens zu concentriren und die erhaltene Soole in gewöhnlicher Art in Pfannen zu verdampfen. Das Concentriren geschieht in den sogenannten Sonnenwerken oder Auswerken, welche mit den gewöhnlichen Salzgärten übereinstimmen und sich von diesen nur dadurch unterscheiden, daß das concentrirte Meerwasser nicht bis zur Ausscheidung des Salzes in den Bassins stehen bleibt. In und bei Liverpool gewinnt man den Salzgehalt des Meerwassers auf die Weise, daß man sich desselben zum Auflösen des zu raffinirenden Steinsalzes bedient. Das Vortheilhafte dieses Verfahrens ist einleuchtend, wenn man erwägt, daß dabei mindestens noch 2,3 Procent Kochsalz aus dem Meerwasser gewonnen werden können. An der Ostküste Englands gestattet es der niedrige Preis der Steinkohlen, das Meerwasser durch unmittelbares Versieden auf Kochsalz zu benutzen, ohne es vorher durch Verdunstung zu concentriren.

§. 93.

Gewinnung des Steinsalzes.

Das Steinsalz ist sehr häufig von Gyps und Anhydrit begleitet. In diesen Gesteinen kommt es nicht selten eingesprengt oder auch in größeren Nestern vor. Zuweilen durchsetzt es dieselben gangförmig. Auch da, wo das Steinsalz größere Lager oder Stöcke bildet, kommt fast stets Anhydrit und

Gyps in der Nähe vor. Außerdem wird das Steinsalz öfters von Thon und Mergel begleitet. Nicht selten findet sich das Steinsalz mit Thon und Mergel gemengt (Salzthon, Haselgebirge); oder es werden die Salzmassen durch Mergellager eingeschlossen und von anderen Gebirgsarten getrennt. Im Steinsalze selbst finden sich zuweilen andere merkwürdige Mineralien abgesondert, so z. B. der **Brongniartin** ($NaO, SO_3 + CaO, SO_3$) bei Villarubia in Spanien und der **Martinsit** ($MgO, SO_3 + 10 NaCl$)[1]) bei Staßfurt.

Die Zusammensetzung des Steinsalzes zeigt sich aus folgenden Analysen; nach G. **Bischof**[2]):

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Chlornatrium	100,00	99,85	99,92	99,43	98,14	99,63
Chlorkalium	—	—	—	—	Spur	0,09
Chlorcalcium	—	Spur	—	0,25	—	0,28
Chlormagnesium	Spur	0,15	0,07	0,12	—	—
Schwefelsaurer Kalk	—	—	—	0,20	1,86	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

I. Weißes Steinsalz von Wieliczka, II. weißes und III. gelbes faseriges Steinsalz von Berchtesgaden, IV. von Hall in Tyrol, V. Knistersalz von Hallstadt in Oesterreich und VI. Steinsalz von Schwäbischhall. Alle waren bei 100° getrocknet;

nach H. v. **Fehling**[3]):

	I.	II.	III.
Chlornatrium	99,97	98,36	98,81
Schwefelsaures Natron	—	0,03	—
Schwefelsaurer Kalk	0,02	0,55	0,11
Chlorcalcium	—	—	0,02
Kohlensaurer Kalk	—	0,52	0,16
Kohlensaure Magnesia	—	0,13	0,15
Thon und Eisenoxyd	0,01	0,53	0,81
	100,00	100,12	100,06.

Das untersuchte Steinsalz war von Wilhelmsglück bei Schwäbischhall. Nach den Untersuchungen von O. **Henry**[4]) soll fast alles Steinsalz Jod enthalten. Das sogenannte **Knistersalz**, welches zu Wieliczka in krystallinisch-körnigen Massen vorkommt, hat die Eigenthümlichkeit, bei der Auflösung in Wasser unter kleinen Detonationen Gas zu entwickeln. Die mikroskopischen

[1]) **Karsten**, Berliner Akad. Berichte 1847. p. 16.
[2]) G. **Bischof**, Lehrb. der chem. u. physik. Geologie II. Abth. 6. 1675.
[3]) H. v. **Fehling**, Chem. Untersuchungen der k. württemberg. Salinen 1847.
[4]) O. **Henry** (1849), Journal für prakt. Chemie XLVII. p. 231.

Höhlen, in denen sich das Gas eingeschlossen befindet, erleiden allmälig in dem Maße, als das Salz sich löst, eine Verdünnung ihrer Wände, die das Gas sehr bald befähigt, die Wände unter Explosion zu durchbrechen und zu entweichen. Das entweichende Gas ist entzündlich. Nach H. Rose[1]) besteht das Gas entweder aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und ölbildendem Gase oder aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sumpfgas in folgenden Verhältnissen:

I.		II.	
Wasserstoffgas	2,92	Wasserstoffgas	1,17
Kohlenoxydgas	0,25	Kohlenoxydgas	0,84
Oelbildendes Gas	1,75	Sumpfgas	2,91
	4,92		4,92.

§. 94.

Das Verfahren zur Gewinnung des Steinsalzes ist ein sehr verschiedenes, je nachdem das Steinsalz zu Tage tritt oder durch Schächte, Stollen, Schürfe oder Bohrlöcher entweder unter der Erdoberfläche oder unter einer Gebirgsdecke vorkommt. Tritt das Steinsalz zu Tage, so wird es steinbruchähnlich gewonnen und diese Methode der Gewinnung ist natürlich die einfachste und billigste. Ist aber die unterirdische bergmännische Gewinnung erforderlich, so ist dieselbe um so kostspieliger, in je größerer Tiefe das Steinsalz lagert. Häufig ist aber nicht nur die Tiefe der Steinsalzlager unter der Oberfläche der Erde, sondern auch die Beschaffenheit der Ablagerung selbst, auch wol die einmal eingeführte Art der Benutzung des Steinsalzes auf die Wahl der Gewinnungsart von Einfluß. Oefters ist das Steinsalz aus Gemengen von Steinsalz Salzthon, Gyps, Dolomit u. s. w. zusammengesetzt; das so verunreinigte Steinsalz würde als Kochsalz nicht angewendet werden können, sondern erst durch Auflösen und Versieden in Siedesalz umgewandelt werden müssen. Im letztern Falle sucht man die Förderungs- und Auflösungskosten dadurch zu ersparen, daß man der Natur das Geschäft des Auflösens auf der Lagerstätte selbst überträgt und die gesättigte Salzlösung zu Tage fördert.

Ob man durch Schächte (senkrechte Gruben) oder durch Stollen (horizontale Gänge, welche von außen bis zu dem Salzlager geführt werden) am zweckmäßigsten den Salzberg erreicht, darüber entscheidet nicht nur die Tiefe desselben, sondern auch die Art des zu durchbrechenden Gesteines und die Möglichkeit, zudringende Wässer abzuleiten. Für den Bau auf Steinsalz ist es ein höchst günstiger Umstand, daß in das Steinsalzgebirge so leicht kein Wasser eindringt, indem der das Steinsalz umgebende Salzthon das Wasser

[1]) H. Rose, Poggendorff's Annal. XLVIII. p 553.

zurückhält und das massive Steinsalz sich durch die entstehende gesättigte Soole einen natürlichen Schutzdamm gegen das eindringende Wasser bildet. Nicht allein nur die unbedeutende Menge des Wasserzuflusses, sondern auch das massenhafte Vorkommen des Steinsalzes, dessen Cohäsionsverhältnisse es gestatten, daß hangende Steinsalz- und Salzthonmassen keine Unterstützung brauchen, durch deren Beschaffung die Gewinnungsarbeiten, z. B. bei den Steinkohlen, so bedeutend erschwert und vertheuert werden, tragen zur Erleichterung des Bergbaues auf Steinsalz wesentlich bei. Ist das Gebirge, welches das Steinsalz bedeckt, frei von Spalten, durch welche Wasser eintreten kann, so lassen sich Steinsalzmassen auf weite Strecken ausbrechen, ohne den darüberlagernden Schichten eine Stütze zu geben. Diese Abbaumethode führt den Namen Glockenbau; sie ist in den südöstlichen Karpathenländern gebräuchlich. Eine andere Abbaumethode ist der Kammerbau, bei welchem das Steinsalz in durch mächtige Pfeiler von einander getrennten Räumen (Kammern) weggenommen wird. Dieser Kammer- oder Pfeilerbau ist in Wieliczka und Bochnia üblich.

§. 95.
Gewinnung der Salzsoolen.

Die Salzsoolen finden sich in der Natur in den Salzquellen. In den letzten Jahrzehnten hat man die Natur dadurch unterstützt, daß man sich den Salzlagern, welche die süßen Quellen in Salzquellen überführten, durch Bohrlöcher zu nähern oder dieselben zu erreichen suchte. Die Bohrlöcher sind mithin künstlich dargestellte Soolquellen von solcher Reichhaltigkeit, daß nach und nach die Benutzung der schwachen natürlichen Salzquellen überflüssig wird. Der Salzgehalt eines Bohrloches ist begreiflicherweise am größten, wenn das Steinsalzlager selbst erreicht worden ist; in einzelnen Fällen wird durch ein Bohrloch eine Anreicherung einer salzarmen Soole herbeigeführt.

Um die natürlichen Soolquellen zu gewinnen, werden dieselben gefaßt, d. h. sie werden in einen Schacht oder Brunnen (Soolbrunnen), welcher zugleich als Reservoir für größere Mengen von Soole dienen kann, vereinigt. Zum Heben der Soole aus den mit Zimmerung versehenen Schächten wendet man Wind-, Wasser- und Dampfkraft an. Da die meisten natürlichen Soolen zu salzarm sind, um sofort versotten werden zu können, sondern erst durch den Gradirproceß (siehe unten) einen Theil ihres Wassergehaltes verlieren müssen, so ist es beim Heben der Soole aus dem Brunnen am vortheilhaftesten, dieselbe sogleich auf die Gradirhäuser zu heben.

Aelter als die Gewinnung der gesättigten Salzsoole mit Hülfe von tiefen Bohrlöchern ist die Darstellung der gesättigten Soolen auf der Salzlager-

stätte in den sogenannten Sinkwerken, Wöhren oder Sulzenstücken. Das älteste Verfahren zum Auslaugen des steinsalzhaltenden Salzthones bestand darin, in den Salzthon eine Grube oder eine Cisterne auszugraben und diese mit Wasser anzufüllen. Nachdem das Wasser alles Salz aufgelöst hatte, wurde es ausgeschöpft und in Kesseln eingekocht. Das ausgelaugte Gebirge heißt Heidengebirge. Bei der Bildung zweckmäßiger Sinkwerke kommt es darauf an, sich von allen Seiten eingeschlossene Räume zu verschaffen, denen der Bedarf an Speisungswasser zugeführt und aus denen die gesättigte Soole wieder abgelassen werden kann. Für den Betrieb der Sinkwerke ist es wichtig zu wissen, daß das in den geschlossenen Räumen des Steinsalzgebirges stehende Wasser vorzugsweise die Firste (den Himmel), weniger die Seitenwände (die Ulmen) und gar nicht die Sohle angreift. Letztere wird nämlich theils durch die schwere gesättigte Salzsoole, theils auch durch den ausgelaugten und von der Firste herabgefallenen Thon gegen die Einwirkung des Wassers geschützt. Sobald das Salz an der Firste mit Wasser gesättigt ist, ist der Auflösungsproceß beendigt. Das mit gesättigter Soole angefüllte Sinkwerk kann ganz oder nur zum Theil gefüllt zur Reserve stehen bleiben, indem die Soole nicht mehr auf das Gebirge einzuwirken vermag. Kleinere Sinkwerke können mehrere mal im Jahre angefüllt und abgelassen werden, während bei größeren oft ein volles Jahr und darüber zur Bereitung gesättigter Soole nothwendig ist. Die aus den Sinkwerken abgelassene Soole bleibt in Reservoiren zum Abklären einige Tage ruhig stehen, ehe sie versotten wird.

§. 96.

Von der Bereitung gesättigter Soolen in den Sinkwerken unterscheidet sich die Gewinnung salzreicher oder gesättigter Soolen mit Hülfe von Bohrlöchern. Diese Soole stammt entweder von einer fließenden Salzquelle oder einem Soolereservoir im Steinsalzgebirge oder endlich davon her, daß Grubenwasser oder absichtlich eingeleitetes Tagewasser Steinsalz im Gebirge auflöste. Es ist einleuchtend, daß ein jedes Bohrloch als der senkrechte Schenkel einer communicirenden Röhre, deren anderer Schenkel durch gegen den Horizont geneigte Quellen gebildet wird, in der That ein artesischer Brunnen ist; diese Quellen werden durch das Bohrloch früher mit der Erdoberfläche in Verbindung gesetzt, als es bei dem natürlich fortgesetzten Laufe der Quellen geschehen sein würde. Die zur Hebung der Soole erforderliche Kraft ist von der Höhe abhängig, bis zu welcher die Quelle im Bohrloche aufsteigt. Ist die Steigkraft so groß, daß sich das Wasser nicht nur bis zur Mündung des Bohrloches, sondern durch aufgesetzte Röhren noch über die

Erdoberfläche erheben würde, so wird die hebende Kraft in der Pumpe (das Einsetzen und Bewegen eines Kolbens) überflüssig. Die aus den Bohrlöchern gehobene Soole ist meist durch Schlammtheilchen von Salzthon oder von Gyps getrübt. Die Soole muß deshalb in den Reservoirs einige Zeit zum Abklären stehen bleiben, ehe sie zum Sieden verwendet wird.

Zum Fortleiten der Soole wendet man hölzerne und gußeiserne Röhren, früher auch Bleiröhren an.

§. 97.

Da die Salzquellen als das Product der Einwirkung von Süßwasserquellen auf Steinsalz zu betrachten sind, so sollte man annehmen, daß das Kochsalz in den Soolen mit denjenigen Salzen verunreinigt sei, welche das Quellwasser in dem Steinsalz antrifft. Diese Annahme würde aber nur dann richtig sein, wenn die Quelle, sobald sie das Steinsalz verlassen, sofort zur Erdoberfläche gelangen könnte. Da dies nur sehr selten der Fall ist, so werden die Bestandtheile der Gebirgsarten und Erdschichten, durch welche die Salzquelle fließt, eine Veränderung in der Zusammensetzung der Salzbestandtheile herbeiführen müssen. Trifft z. B. eine Soole in Zersetzung begriffenen Schwefelkies, so nimmt sie daraus schwefelsaures Eisenoxyd auf, welches sich mit einem Theil des Kochsalzes in der Weise umsetzt, daß schwefelsaures Natron und Eisenchlorid entstehen. Kommt nun eine derartig veränderte Soole, und dies ist jederzeit der Fall, mit Kalkstein oder Dolomit in Berührung, so entstehen unter Kohlensäureentwickelung Chlormagnesium und Chlorcalcium, so wie Eisenoxyd, welches letztere von der Soole als Schlamm fortgeführt wird und sich zum größten Theile schon in dem Bette des unterirdischen Baches absetzt:

Die Salzquelle enthielt

vor	der Berührung mit Dolomit	nach
$Na\,Cl$	MgO, CO_2	$Na\,Cl$
$Fe_2\,Cl_3$	$2\,CaO, CO_2$	$Mg\,Cl$
$2\,NaO, SO_3$		$2\,Ca\,Cl$
		$2\,NaO, SO_3$
		$Fe_2\,O_3$.
		und Kohlensäure $3\,CO_2$.

Die jetzt in der Soole vorhandenen Chlorüre des Magnesiums und Calciums setzen sich mit dem früher entstandenen schwefelsauren Natron zu Gyps und Kochsalz um und die Soole wird außer Kochsalz und so viel Gyps, als sie aufzulösen vermag, nur noch schwefelsaure Magnesia und Chlormagnesium enthalten können, denn

Na Cl Mg Cl Ca Cl NaO, SO_3	setzen sich um zu	2 Na Cl Mg Cl CaO, SO_3

Von der Quantität des so entstandenen schwefelsauren Natrons oder der Menge des ursprünglich aufgenommenen schwefelsauren Eisenoxydes ist die Größe der Verunreinigung des Kochsalzes in der Soole abhängig. Die Beschaffenheit der die Soole verunreinigenden Salze hängt davon ab, ob die Soole mit Kalkstein oder mit Dolomit oder mit beiden in Berührung kam. Findet sich neben dem Chlormagnesium auch Chlorcalcium, so trat die Soole neben dem Dolomit auch mit Kalkstein in Wechselwirkung. Karsten theilt je nach der Art der Verunreinigungen die Soolen in zwei Klassen, die Soolen erster Klasse sind mit schwefelsauren Salzen (Bittersalz, zuweilen auch Glaubersalz) und mit Chlormagnesium verunreinigt, die Soolen zweiter Klasse enthalten neben dem Kochsalz Chlorcalcium und Chlormagnesium.

Die Soolen, besonders diejenigen, welche durch Torfgründe oder Braunkohlenlager fließen oder in einem solchen Terrain zu Tage treten, wie einige Salinen der Provinz Sachsen (Dürrenberg, Teuditz, Kötschau), enthalten ferner färbende organische Substanzen (Humussäure, Quellsäure, Quellsatzsäure), welche störend auf den Betrieb einwirken können. Da die Kohlensäure einen nie fehlenden Bestandtheil der Soolen ausmacht, so erklärt sich auch der Gehalt der Soolen an kohlensaurem Eisenoxydul. Das in den Salzquellen sich findende Chlorkalium rührt theils von den Steinsalzablagerungen her, theils wol auch von der Zersetzung von Kalisalzen (vielleicht Feldspath), welche die Quelle bei ihrem Laufe zufällig antraf. Daß eben so wie in dem Meerwasser ein sehr geringer Theil des Chlors der Chlormetalle in allen Soolen durch Jod und Brom ersetzt ist, steht durch zahlreiche Analysen fest. Da Jod- und Brommagnesium, wegen ihrer großen Löslichkeit im Wasser in der Mutterlauge zurückbleiben, so bietet letztere das Material zur Ausscheidung des Broms (wie in Kreuznach und Schönebeck).

Als Beispiele der Zusammensetzung natürlicher und künstlicher Soolen seien folgende angeführt:

Heine fand in 100 Theilen Quellsoole von

	Schönebeck (1841)	Dürrenberg (1839)	Artern (1840)
Chlornatrium	10,284	7,487	2,441
Schwefelsaures Natron	0,153	0,064	0,010
Schwefelsauren Kalk	0,284	0,368	0,420
Chlormagnesium	0,170	0,167	0,068
Kohlensauren Kalk	0,035	0,013	0,005

	Schönebeck (1841)	Dürrenberg (1839)	Artern (1840)
Kohlensaures Eisenoxydul	0,003	—	—
Schwefelsaures Kali	0,148	0,083	0,53
Harzige Theile	0,001	—	—
Kieselerde	0,002	0,002	—

v. Fehling erhielt bei der Analyse von württembergischer Bohrsoole folgende Resultate:

	Friedrichshall (1847)	Clemenshall [1]) (1847)	Wilhelmsglück (1847)
Chlornatrium	25,5623	25,9021	25,6231
Chlormagnesium	0,0059	Spuren	Spuren
Schwefelsauren Kalk	0,4374	0,4445	0,4613
Schwefelsaure Magnesia	0,0221	—	—
Kohlensauren Kalk	0,0100	0,0195	0,0297
Schwefelsaures Natron		0,0197	0,0051
Salze	26,0379	26,3858	26,1212
Wasser	73,9621	73,6142	73,8788
	100,0000	100,0000	100,0000

§. 98.

Darstellung des Kochsalzes aus den Soolen.

Die Darstellung des Kochsalzes aus den Soolen zerfällt in zwei Operationen:

a) in die Anreicherung der Soolen
 α) durch Erhöhung des Salzgehaltes,
 β) durch Verminderung des Wassergehaltes;
b) in das Versieden der siedewürdigen Soole.

Die Anreicherung der Soolen.

Die natürlichen Soolquellen enthalten selten so viel Kochsalz, daß sie siedewürdig erscheinen. Es folgt daraus die Nothwendigkeit, ihren Salzgehalt zu erhöhen (die Soole anzureichern), was entweder (α) geschehen kann durch Auflösen von Salz (Steinsalz), welches im natürlichen Zustande oft nicht verwendet werden kann und deshalb dem Reinigungsproceß unterwor-

[1]) Die Siedeeinrichtung auf der Saline Clemenshall ist abweichend von der anderen Salinen, insofern die Soole in den Vorwärmpfannen zuerst mit Alaunmehl bis zum Siedepunkte erhitzt wird und dann in eine der Soggepfannen kommt. Die Anwendung des Alauns, wovon jährlich 700—800 Ctr. verbraucht werden sollen, bewirkt eine schnellere Reinigung der Soole und die Bildung größerer Krystalle.

sen werden muß, oder (β) durch Verminderung des Wassergehaltes ohne Anwendung von Brennmaterial. Ob das Anreicherungsmittel Steinsalz oder Meersalz oder (wie im südlichen Bayern) gesättigte künstliche Salzsoole, ob ferner das Auflösungsmittel schwache Quellsoole oder Meerwasser oder eine nicht gesättigte Bohrlochs- oder Sinkwerkssoole ist, hat auf die Bereitung der Soole keinen Einfluß. Bedient man sich zur Anreicherung der Quellsoole zugleich des Steinsalzes und der Gradirung, so ist es am zweckmäßigsten, das zur Anreicherung anzuwendende Steinsalz unter die Dornenwände des letzten Gradirfalles zu bringen. Auf der norwegischen Saline Wallöe bringt man das Seewasser durch Gradiren bis auf 12,5—15,5 Procent Salzgehalt und erhöht denselben durch Auflösen von englischem Steinsalz bis auf 26 Proc.

Die Anreicherung einer Soole durch Verminderung des Wassergehalts heißt das Gradiren der Soole. Diese Anreicherung kann geschehen durch Frostkälte (Eisgradirung) oder durch Verdunsten des Wassers (eigentliche Gradirung).

Die Eisgradirung. Wenn Soole gefriert, so senkt sich zu gleicher Zeit ein Theil der in der gefrierenden Masse enthaltenen Salztheilchen in die untere Soole nieder; hiermit erhält man also eine salzreichere oder gradirte Soole. In Deutschland verdient die Eisgradirung nicht die geringste Aufmerksamkeit, da die zum Abeisen nothwendigen Arbeiten, die Reparaturen und die Zinsen der zur Einrichtung der erforderlichen Behältnisse nothwendigen Kosten den kleinen Gewinn, welchen vielleicht die Eisgradirung geben möchte, übersteigen würden. Selbst auf dem Salzwerke zu Wallöe in Norwegen hat man angestellte Versuche der Art so unwirksam gefunden, daß man an ernsthafte Anlagen dort nie gedacht hat. Außer den §. 91 (Seite 129) angeführten Salinen zu Irkutsk und Ochotsk giebt es auch kein Salzwerk, in welchem von der Eisgradirung Gebrauch gemacht würde.

§. 99.

Die eigentliche Gradirung durch Verdunstung eines Theiles des Wassers geschieht entweder

a) ohne Bewegung der zu gradirenden Flüssigkeit,
 α) Sonnengradirung;
b) mit Bewegung der zu gradirenden Flüssigkeit,
 α) Tafelgradirung,
 β) Dach- oder Pritschengradirung,
 γ) Tröpfelgradirung.

Die Sonnengradirung wird bei der Gewinnung des Seesalzes in den Salzgärten angewendet und geschieht auch in den Salzseen Rußlands,

aus welchen das Salz blos durch Verdunsten des Wassers mittelst der Sonnenwärme ausgeschieden wird. Setzt man die Sonnengradirung bis zur Aussonderung des Salzes fort, so nennt man das so erhaltene Salz Sonnensalz. Die Fabrikation des Sonnensalzes hat in Deutschland keinen Eingang finden wollen, obgleich auf einigen norddeutschen Salinen die Sonnengradirung wiederholt versucht worden ist; sie wurde durch Senf in Artern in folgender Weise bewirkt. Er brachte die vorher durch die Tröpfelgradirung bis zu einem gewissen Grade concentrirte Soole in länglich-viereckige, flache Holzkasten, welche der Sonne ausgesetzt sind. In dem Maße, als das Salz darin in Körnern zu Boden sinkt, wird es herausgekrückt und wie gewöhnlich zum Abtropfen gebracht und getrocknet. Es war mit diesem Verfahren so wenig Vortheil verbunden, daß es bald wieder aufgegeben wurde. So viel bekannt ist, wendet man nur auf den Onondaya-Salzwerken bei New-York die Sonnensalzfabrikation an.

Die Tafelgradirung, eine von J. v. Baader vorgeschlagene und zu Reichenhall versuchsweise angewendete Verdunstungsmethode, besteht darin, die zu gradirende Soole langsam aus staffelförmig unter einander gestellten Reihen von Kasten herabfließen zu lassen. Die Soole wird also bis in die oberste Reihe von Kasten gehoben, läuft aus dieser in die zweite Reihe, dann in die dritte, vierte Reihe u. s. f., bis sie endlich in die unterste Kastenreihe gelangt, aus welcher die Soole in ein Bassin läuft, um entweder zur Siedung abgegeben zu werden oder noch einmal zur weiteren Concentration die Kastenreihe durchzumachen. Die Vorzüge der Tafelgradirung vor der Sonnengradirung sollen darin bestehen, daß der Abdampfungsproceß beschleunigt wird. Dies ist nun auch wol ohne Zweifel der Fall, allein es ist erst zu beweisen, daß der dadurch zu erlangende Vortheil mit den großen Kosten für den Bau und die Unterhaltung eines hohen Gebäudes, für die Anschaffung und den Betrieb der Hebemaschinen und den größeren Aufwand für die Beaufsichtigung ꝛc. im Verhältnisse steht. Was den Unterschied zwischen der Tafel- und der Tröpfelgradirung betrifft, so besteht derselbe thatsächlich nur darin, daß man dort Kästen, hier Dornen zur Aufnahme und zum Herabrinnen der Soole anwendet. Es liegt auf der Hand, daß der Vortheil zu Gunsten der Tröpfelgradirung ausfallen wird. Der einzige Vorzug der Tafelgradirung vor der Tröpfelgradirung liegt in dem geringeren Verlust an Soole, da von der in dünnen Strahlen aus einer Kastenreihe in die andere fließenden Soole durch den Wind nur wenig fortgeführt werden kann, während dadurch bei der Tröpfelgradirung ein bedeutender Verlust an Soole herbeigeführt wird.

Die Dach- oder Britschengradirung ist keine besondere Gradir-

methode, sondern es ist die Bedachung der Soolenbehälter nebenbei dazu benutzt worden, die in das Reservoir zu leitende Soole auf der geneigten Fläche, welche die Bedachung der Behälter bildet, langsam niederfließen zu lassen. An hellen Sonnentagen kann die dadurch bewirkte Anreicherung der Soole eine sehr bedeutende sein. Man hat ferner eine Seil- oder Strickgradirung vorgeschlagen, bei welcher die Soole an Seilen herabrinnt; diese Art der Gradirung findet auf dem Salzwerke zu Moutiers in Savoyen statt und zwar wesentlich, um das Soggen des Salzes in den Pfannen zu umgehen und dadurch an Brennmaterial zu sparen. Das Stören wird wie gewöhnlich vorgenommen und bis zur Sättigung der Soole fortgesetzt. Die gesättigte Soole wird in Röhrenbassins geleitet, die sich auf einem Gradirhause befinden, das statt der Dornen von oben nach unten niedergelassene Hanfseile enthält. Indem die fast gesättigte Soole an den Seilen nach abwärts rinnt, setzt sich ein großer Theil des Salzes an den Seilen ab, welche, wenn sie eine Dicke von vier Zoll erreicht haben, abgenommen und von dem angesetzten Salze befreit werden. Werden anstatt der Seile Streifen aus Leinwand angewendet, so heißt die Gradirung Coulissengradirung.

§. 100.

Die wichtigste Gradirung ohne Feuer ist die Tröpfel- oder Dorngradirung, welche schon im Jahre 1599 von Matthäus Meth angegeben, in ihrer gegenwärtigen Gestalt aber 1739 von v. Beust bekannt gemacht wurde. Die ersten Gradirhäuser oder Leckwerke (bâtimens de graduation, *graduation houses*) bestanden aus Strohbündeln, die über einander gehäuft wurden; auf diese wurde die Soole mittelst Schaufeln geworfen, bis sie siedewürdig geworden war. Die jetzigen Gradirhäuser haben Dornwände, aus Balkengerüsten bestehend, deren Zwischenräume mit Dornen (Schwarzdorn oder Schlehdorn, Prunus spinosa) ausgelegt sind. Jede Gradirwand, deren Länge sich nach der Größe der Saline richtet, steht mit ihrem Fuße über einem, aus Bohlen construirten wasserdichten Behälter (dem Sumpfe, Bassin oder Hälter), welcher die an den Dornen herabrinnende gradirte Soole aufzunehmen bestimmt ist. Der obere Theil der Gradirhäuser ist zuweilen mit einem Dache versehen, häufig auch nicht. Auf dem Gradirhause läuft der ganzen Länge nach ein wasserdichter Kasten (der Tropfkasten oder Soolkasten), der die zum Gradiren bestimmte Soole aufnimmt. Der Tropfkasten ist mit Tropfhähnen versehen, aus welchen die Soole in Rinnen, an denen Einschnitte sich befinden, läuft; aus diesen Einschnitten gelangt die Soole auf die Dornen.

Da die zu gradirende Soole bald auf der einen, bald auf der anderen Seite der Dornen niedertropfen muß, je nachdem der Wind auf jene oder auf diese Seite der Wand gerichtet ist, so bildet die Dornenwand, ihrer Breite nach, zwei symmetrische Hälften, die nach der Richtung der Länge der Wand eselsrückenähnlich zusammenstoßen. In der ersten Zeit der Anwendung der Tröpfelgradirung ließ man die Soole dergestalt tropfenweise von der Wandfläche niederfallen, daß nur deren äußere Fläche absichtlich benetzt wurde und die Benetzung der im Innern der Wand befindlichen Dornen durch die Wirkung des Windes erfolgte. Borlach (in Dürrenberg an der Saale) modificirte dieses Verfahren in der Weise, daß die Soole nicht nur an der äußern Fläche der Wand, sondern auch im Innern herabtroff. Man nannte das erste Verfahren die Flächengradirung, das zweite, bei dem ein körperlicher Raum absichtlich benetzt wurde, die kubische Gradirung. Später hat sich ergeben, daß der größte Gradirungseffect dann erreicht wird, wenn nicht blos die eine Wand vollständig, d. h. auf beiden Seiten, sondern auch noch die dieser Wand zugekehrte Fläche der zweiten Wand benetzt wird. Dieses von Rollmann eingeführte Verfahren heißt die combinirte kubische und Dreiflächengradirung.

Die Größe des Soolenabflusses aus den Tropfhähnen wird durch das Stellen der Hähne regulirt. Die sogenannte Geschwindstellung ist eine Umstellungsvorrichtung, welche den Zweck hat, die Soole bei geänderter Richtung des Windes auf die entgegengesetzte Seite der Dornwände zu leiten. Die bewegenden Kräfte auf den Salinen zum Aufbringen der Soole auf die Gradirhäuser, so wie zur weiteren Fortleitung der gefallenen Soole sind Wasserräder, Göpel, Dampfmaschinen und Windmühlen. Letztere sind besonders geeignet, weil ihre größte Wirksamkeit dann eintritt, wenn die Dornwände die meiste Soole erfordern.

Man läßt die Soole wiederholt von den Gradirwerken herabfallen. Die Soolen, welche von den vorbereitenden Dornwänden an die Gradirung zurückgegeben werden, nennt man Soolen vom ersten oder zweiten Fall oder Mittelsoolen; die von dem letzten Gradirfall gewonnene Soole heißt Siede-, Gar- oder Gutsoole.

Auf der Saline Kösen bei Naumburg a. d. S., deren Gradirung in vier Fälle getheilt ist, ergaben die Verdunstungsverhältnisse für die Soole von verschiedenem Procentgehalte, welchen die verschiedenen Fälle erhalten, folgende Resultate. a) zeigt den Salzgehalt der Soole in Procenten an, welche auf jeden Gradirfall zur Gradirung abgegeben, und b) die Anzahl der Kubikfuße Wasser, welche auf einen Quadratfuß Dornfläche verflüchtigt worden war:

	a)	b)
Erster Fall	5,76	32,90
Zweiter Fall	8,44	26,15
Dritter Fall	12,11	21,88
Vierter Fall	16,53	17,38

Es enthält

	die Rohsoole			die Siedesoole		
auf der Saline Schönebeck	12,06	Proc.	Salz,	25	Proc.	Salz.
„ „ „ Dürrenberg	8,39	„	„	23	„	„
„ „ „ Colberg	5,33	„	„	15,52	„	„
„ „ „ Kösen	5,05	„	„	25,4	„	„
„ „ „ Neusalzwerk	10,125	„	„	20,95	„	„
„ „ „ Kötschau	3,33	„	„	19,84	„	„
„ „ „ Teuditz	1,81	„	„	15,35	„	„

Die Soole kann durch das Gradiren bis zu 26 Procent Salzgehalt angereichert werden, obgleich eine solche Löthigkeit auf wenigen Salinen erreicht wird.

§. 101.

Die Tröpfelgradirung hat auch ihre Schattenseite. Von den benäßten Dornwänden erfolgt nicht blos Verdunstung des Wassers, sondern es werden Sooltheilchen selbst vom Luftzuge fortgerissen und verstäubt. Hiermit ist ein bedeutender Soolen- oder Salzverlust verknüpft, der um so bedeutender ist, je höher die Dornwände aufgeführt werden. Auf der Saline zu Dürrenberg betrug der Gradirungsverlust 19,89 Procent für die empfangene und 24,843 Procent für die abgelieferte Soole. Bei der Schätzung des Verlustes ist aber nicht außer Acht zu lassen, daß die Tröpfelgradirung nicht nur ein Anreicherungsproceß, sondern auch ein Reinigungsproceß ist, indem ein Theil des Rohsalzgehaltes der Soole, der nicht Kochsalz ist, auf den Dornen der Wände als Dornstein zurückbleibt. Die Beschaffenheit dieses Steines hängt zwar von der Zusammensetzung der Quellsoole ab, doch ist seine Zusammensetzung ziemlich übereinstimmend. Meist besteht er nur aus Gyps und auf dem ersten Soolfalle aus kohlensaurem Kalk, wenn die Soole viel zweifach kohlensauren Kalk aufgelöst enthielt.

Heine fand im Dornstein der Saline Schönebeck vom

	1. Fall	2. Fall	3. Fall
Kohlensauren Kalk	80,06	0,01	0,43
Schwefelsauren Kalk	3,87	75,92	76,32
Chlornatrium	1,96	1,38	0,86
Schwefelsaures Natron	1,69	0,14	0,15
Schwefelsaures Kali	0,86	0,53	0,49
Latus	88,44	77,98	78,25

	1. Fall	2. Fall	3. Fall
Transport	88,44	77,98	78,23
Kohlensaure Magnesia	1,97	0,29	0,26
Eisenoxyd	1,22	0,20	0,03
Thonerde	0,29		
Kieselerde	1,62	0,84	0,25
Organische Substanz	1,73	0,30	0,06
Wasser	4,68	20,38	21,12
	100,00	100,00	100,00.

Wenn nach einigen Jahren der Dornstein zu stark wird, müssen die Dornen herausgenommen und durch frische ersetzt werden.

Der Dornstein wird im getrockneten und gemahlenen Zustande als Düngemittel verwendet.

In den Sümpfen, welche die gradirte Soole aufnehmen, setzt sich ein dicker Schlamm ab, Zunder oder Sinter genannt. Er besteht aus Gyps, kohlensaurem Kalk und Eisenoxydhydrat.

Die Tröpfelgradirung hat in neuerer Zeit, seitdem die Bohrlöcher fast allenthalben siedewürdige Soole liefern, viel von ihrer Bedeutung eingebüßt.

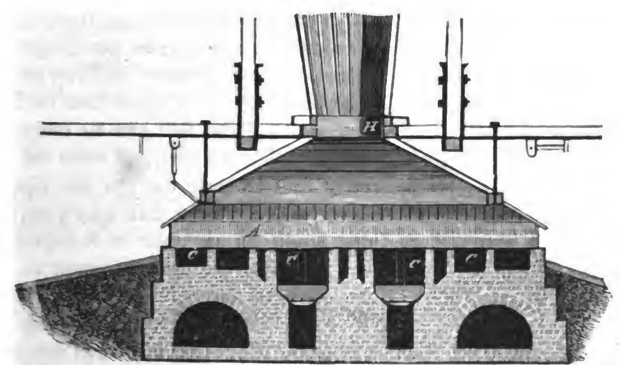
§. 102.

Das Versieden der Soole.

Die Aufgabe des Siedeprocesses ist, das Maximum an reinem und trockenem Salze mit dem Minimum an Brennstoff aus einer gegebenen Soole darzustellen. Die Leistungsfähigkeit einer Siedevorrichtung wird in der Regel nach dem Quantum an Brennstoff geschätzt, das zur Darstellung einer gewissen Menge Salz erforderlich ist. Es ist indeß einleuchtend, daß zur vollständigen Beurtheilung des Effects einer derartigen Vorrichtung auch andere Punkte in Betracht zu ziehen sind, so die mehr oder weniger vollständige Verbrennung und die Art des Brennmaterials, die Art der Benutzung der Wärme, die Entfernung der erzeugten Wasserdämpfe und die Benutzung der leitenden Wärme derselben, die Beschaffenheit der Siedesoole, der thermische und hygrometrische Zustand der Atmosphäre u. s. w. Man hat ferner zu berücksichtigen, daß mit der Verdampfung des Wassers der Siedesoole der Proceß des Salzsiedens noch nicht vollendet ist. Das so erhaltene Salz muß noch getrocknet werden, wozu abermals Brennstoff erforderlich ist. Die hierzu erforderliche Wärme wird auf Kosten des Effectes der Siedevorrichtungen geleistet, denn erst, wenn das Salz die verlangte trockne Beschaffenheit hat, ist es als fertiges Product, als Waare zu betrachten. Die Vorrichtungen zum Trocknen des Salzes sind demnach als die Fortsetzung und der Beschluß der Arbeiten des Siedeprocesses zu betrachten.

Die ältesten Siedeeinrichtungen waren kesselartige Gefäße. Gegenwärtig wendet man Siedepfannen A (Fig. 31) aus zusammengenieteten gehämmerten Eisenblechplatten an, deren Länge 30 Fuß, deren Tiefe 21 Zoll beträgt. Sie ruhen theils auf gemauerten Pfeilern, theils auf den Mauern,

Fig. 31.



wodurch zugleich der Zug bedingt wird. C, C sind die Feuerungen und Zugkanäle. Die Pfannen sind mit einem Dampfmantel H (Brodemfang, Schwadenfang, Qualmfang) versehen, welcher oberhalb des Daches ausmündet und die Wasserdämpfe in die Luft führt. Die Soole, welche man in die Siedepfannen bringt, enthält, je nachdem sie gradirte Quellsoole oder Bohrsoole ist, 18 bis 26 Procent Salz; die Pfannen werden damit bis zur Höhe von 11 Zoll (diese Höhe ist in der Zeichnung durch N angedeutet) angefüllt.

In vielen Salinen zerfällt der Siedeproceß in zwei Abtheilungen:

a) in die Wasserverdampfung bis zur Sättigung der Soole in der Siedehitze (das Stören, schlotage),

b) in die Wasserverdampfung von der siedend gesättigten Soole, damit das Salz sich krystallinisch abscheide (das Soggen, Soogen oder Socken, soccage, précipitation du sel).

Man nimmt Stören und Soggen in besonderen Pfannen vor und nennt die dazu angewendeten Pfannen Störpfannen und Soggepfannen. In allen Fällen, wo eine gesättigte oder fast gesättigte Quell- oder Bohrsoole zum Versieden kommt, fällt selbstverständlich das Stören hinweg. In einigen Salinen hat man dreierlei Pfannen, nämlich außer den Siede- oder Stör- und Soggepfannen auch noch Wärmepfannen, welche dazu bestimmt sind, die Soole vorzuwärmen, damit sie aus ihnen schon dem Siede-

punkte näher in die Störpfannen geleitet wird und in dieselben in dem Maße, als die Soole darin verdunstet, aus ihnen nachgefüllt werden kann.

Das Sieden wird ununterbrochen mehrere Wochen fortgesetzt. Es sondert sich dabei Gyps und schwefelsaures Natron theils als Schaum, welcher abgenommen wird, theils als Absatz aus, welchen man mit einer Krücke herausschafft. Sobald sich auf der Oberfläche der siedenden Soole eine Salzhaut bildet, hat die Soole die Gare erreicht und man schreitet zum Soggen des Salzes, entweder, wie schon erwähnt, in der Siedepfanne selbst oder in einer besondern Soggepfanne. Während der Periode des Soggens wird die Temperatur der Flüssigkeit auf 50° erhalten. Dabei fällt nun die entstandene Salzhaut aus der Soole in kleinen Krystallen zu Boden, es bildet sich eine neue Haut u. s. f., bis sich endlich keine oder doch nur eine sehr schwache Salzhaut erzeugt. Von nun an wird das gesoggte Salz ausgewirkt, d. h. mit Schaufeln (Soggestielen) herausgenommen und in konische Körbe aus Weidengeflecht (Salzkörbe) gebracht, die man auf einem an dem Brodemfang angebrachten Gerüste abtropfen läßt, bis nichts mehr abfließt, worauf man das Salz in der Trockenkammer (Darrstube), welche auf dem Bodenraume des Siedehauses (der Salzkothe) angebracht sind, trocknet und zuletzt in Fässer oder Tonnen bringt.

Das Kochsalz nimmt einen großen Theil des Gypses und des schwefelsauren Natrons der Siedesoole auf. Für das Trocknen des in Stöcken geformten Salzes in den Darrkammern ist ein kleiner Gehalt an schwefelsaurem Natron erwünscht, sogar nothwendig, weil die Stöcke sonst zusammenfallen und nicht zu einer haltbaren Masse zusammengesintert werden könnten. Durch die in einigen Salinen beim Trocknen angewendete hohe Temperatur verliert der dem Kochsalz jederzeit beigemengte Gyps sein Krystallwasser und wird im Wasser unlöslich, so daß ein derartiges scharf getrocknetes Salz sich nicht mehr ohne Trübung im Wasser löst. Letzteres kann indessen auch eintreten, wenn das zu trocknende Kochsalz Chlormagnesium enthält, welches sich während des Trocknens in entweichende Salzsäure und in zurückbleibende unlösliche Magnesia umsetzt, wenn das Salz einer über 100° liegenden Temperatur ausgesetzt wird.

§. 103.

Die Menge der Mutterlauge, welche nach Ablauf einer Siedeperiode von zwei, drei oder mehreren Wochen zurückbleibt, ist, mit der Menge der versottenen Soole verglichen, eine sehr geringe. Früher wurde sie meist weggegossen oder zu Bädern gebraucht. Gegenwärtig bereitet man daraus Chlorkalium, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, bei einzelnen Salinen (Schönebeck und Kreuznach) auch Brom.

Die Trennung dieser Körper, zuerst des Chlorkaliums vom Chlornatrium, gründet sich darauf, daß das Chlorkalium sich in heißem Wasser weit leichter löst, als das Chlornatrium, während bei 0° der Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen ein sehr geringer ist. Dampft man deshalb eine bei 0° mit beiden Salzen gesättigte Lauge in der Wärme ein, so scheidet sich in der Hitze nur Kochsalz aus, während beim Erkalten Chlorkalium, mit kleinen Mengen von Kochsalz gemengt, niederfällt. Die Mutterlauge enthält außerdem Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia, die sich bei + 4° in schwefelsaures Natron und Glaubersalz umsetzen. Man sammelt die Mutterlauge in der warmen Jahreszeit und setzt sie in geeigneten Kasten der Winterkälte aus, wobei sich schwefelsaures Natron abscheidet. Aus dem in der Mutterlauge zurückbleibenden Chlormagnesium fällt man durch Kalk die Magnesia, welche man durch verdünnte Schwefelsäure in schwefelsaure Magnesia umwandelt.

Begreiflicherweise erhält man aus einer Soole niemals die Salzmenge, welche man nach dem Salzgehalte der eingelassenen Soole erhalten sollte, indem theils fremdartige Stoffe als Pfannenstein (Schlotter, écailles, *scale*) beim Sieden abgeschieden werden, theils ein gewisser Theil des Salzes in der Mutterlauge bleibt. Hierin und in dem Verlust, welcher aus dem mechanischen Verstreuen des Salzes bei den Arbeiten des Wirkens und dem Transportiren des Salzes nach den Trockenstuben und nach den Magazinen sich zeigt, besteht der Siedeverlust. Dieser beträgt in den Salinen

zu Reichenhall 8 Procent,
„ Traunstein 8 „
„ Rosenheim 8 „
„ Schönebeck 9,25 „

Bei Soole aus Bohrlöchern ist er zwar geringer, doch beträgt er auch hier noch 4—6 Procent.

Analysen von Pfannenstein:

	a.	b.	c.	d.	e.
Kieselerde	0,533	0,150	—	0,26	—
Eisenoxyd und Thonerde	0,304	0,133	0,72	2,75	0,58
Kohlensaurer Kalk	1,265	0,095	—	10,00	—
Kohlensaure Magnesia	1,905	0,210	—	0,57	—
Chlorkalium	1,310	—	—	—	—
Kochsalz	29,028	10,770	45,98	6,15	75,34
Chlormagnesium	0,243	—	0,61	—	0,64
Chlorcalcium	2,431	—	0,05	—	0,24
Gyps	62,981	71,941	50,56	63,05	21,10
Schwefelsaures Kali	—	1,017	—	—	—
Schwefelsaures Natron	—	9,055	—	14,27	—

a von Halle a. d. S., b von Dürrenberg, c Friedrichshall, d Schwäbisch-Hall, e Wilhelmshall bei Rottenmünster.

Analysen von Mutterlauge:

100 Theile derselben enthalten:

	a.	b.	c.		d.	e.
Chlornatrium	5,469	18,602	15,057		25,008	24,012
Chlorkalium	1,952	—		Bromnatrium	0,025	0,013
Chlormagnesium	25,064	4,900	7,200		0,513	0,403
Brommagnesium	0,134	4,900		Chlorcalcium	0,438	0,644
Schwefelsaure Magnesia	3,210	2,396	3,522		—	—
Chlorlithium	0,453	—	—		—	—
Gyps	—	0,051	—		0,331	0,303
Schwefelsaures Kali	—	3,681	5,358		—	—

a von Kissingen, b von Schönebeck Mutterlauge zur Abscheidung des gelben Salzes, c Absatzmutterlauge von Schönebeck, d von Wilhelmshall bei Rottenmünster, e von Wilhelmshall bei Schwenningen.

§. 104.

Margueritte's Verfahren der Darstellung von Kochsalz.

Margueritte[1]) hat die Beobachtung gemacht, daß salzsaures Gas aus einer Kochsalzlösung alles Salz bis auf einige Tausendtheile niederschlägt und die über dem Salz stehende Flüssigkeit zum Verkauf geeignete Salzsäure ist. Bei Anwendung eines Gemisches von Chlornatrium und Chlorkaliumlösung schlägt sich zuerst das Kochsalz nieder, so daß durch fractionirtes Verfahren beide Salze bis zu einem gewissen Grade von einander getrennt werden können. Schwefelsaure Magnesia und Chlormagnesium werden durch Salzsäure nicht gefällt. Die Fällung des Chlornatriums und Chlorkaliums scheinen Anwendung finden zu können:

a) zur Darstellung beider in reinem Zustande für besondere Zwecke;
b) zur Gewinnung von rohem Kochsalz;
c) zur Abscheidung des Chlorkaliums aus der Mutterlauge der Salzgärten.

Das schöne Aussehen des durch Salzsäure niedergeschlagenen Kochsalzes, seine weiße Farbe, seine Zertheilung, vollkommene Reinheit und einfache Darstellungsweise, sichern ihm für Luxuszwecke den Vorzug vor jedem andern Kochsalz, das durch Abdampfen oder durch Zerstoßen erzielt wird. Die dem Kochsalze adhärirende Salzsäure wird durch Waschen mit Wasser oder durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron entfernt. Durch Sättigen der Mut-

[1]) Margueritte (1856). Wagner's Jahresbericht 1856. p. 113.

terlaugen der Salzgärten mit salzsaurem Gase wird aus denselben das Chlorkalium und Chlornatrium fast vollständig gefällt, während das Chlormagnesium in der salzsauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Zur Erzeugung von rohem Kochsalz wird die Methode von Margueritte vielleicht mit Vortheil benutzt werden können, indem man in Sodafabriken die oft schwierig zu verwerthende Salzsäure zum Niederschlagen von Rohsalz aus der Soole benutzt.

Als Curiosum sei das Verfahren der Kochsalzgewinnung von Arrott[1]) erwähnt, das sich auf die zuerst von N. v. Fuchs beobachtete Erscheinung gründet, daß eine in der Siedehitze gesättigte Lösung von Kochsalz, wenn man sie mit Chlorcalcium oder Chlormagnesium versetzt, beim Erkalten Kochsalz abscheidet. Die Soole soll zu diesem Zwecke mit einer hinreichenden Menge eines dieser Chlorüre versetzt werden. Diese künstliche Erschwerung des Siedebetriebes dürfte in der Praxis schwerlich Eingang finden.

§. 105.
Zusammensetzung des Kochsalzes.

Die Zusammensetzung des Kochsalzes ergiebt sich aus folgenden Analysen: H. v. Fehling fand 1847 bei der Analyse württembergischer Kochsalzsorten:

(Siehe Tabelle nächste Seite.)

---

[1]) A. Arrott (1849), Dingl. polytechn. Journ. CXII. p. 112.

	Friedrichshall.			Clemenshall.	Wilhelmsglück.	Schw. Hall.	Sulz.	Rottenmünster.	Schwenningen.	
	Feinförnig Kochsalz	Mittelgrobes Salz.	Grobkörnig Salz.		Gemahlenes Steinsalz.	Kochsalz.	Kochsalz.	Siedesalz.	Feinkörniges Siedesalz.	Grobkörniges Siedesalz.
Chlornatrium	97,553	92,190	97,482	96,686	98,9459	98,900	96,2077	98,1617	96,5050	97,8010
Schwefelsaures Natron .	0,009	0,004	0,030	0,055	—	0,005	—	0,1602	—	—
Schwefelsaurer Kalk . .	0,934	0,818	0,695	1,347	0,1600	0,498	1,6322	1,1757	1,4136	0,3031
Kohlensaurer Kalk . .	0,016	0,016	0,003	0,050	0,0700	0,005	0,0343	0,0656	0,0845	0,0050
Chlorcalcium	—	—	—	—	0,0203	—	0,0252	—	—	0,0857
Kohlensaure Bittererde .	—	—	—	—	0,1010	—	—	—	—	—
Thon	—	—	—	—	0,5970	—	—	—	—	—
Wasser	1,488	6,972	1,790	1,862	—	0,602	2,1006	0,4388	1,9969	1,8052

Albers[1]) untersuchte ferner verschiedene Sorten käufliches Kochsalz und zwar (a) von Gottesgabe, (b) von Neusalzwerk, (c) von Salzuffeln, (d) von Rothenfelde; er fand darin:

[1]) Albers (1852), Verhandl. des naturhistor. Vereins für Rheinland und Westphalen IX. p. 602.

	a.	b.	c.	d.
Chlornatrium	93,05	91,35	91,15	90,52
Chlormagnesium	0,24	0,39	0,48	0,84
Chlorcalcium	0,18	—	—	—
Schwefelsauren Kalk	0,05	0,57	0,47	1,08
Schwefelsaures Natron	—	1,00	0,89	0,55
Hygroskopisches Wasser	3,60	4,62	4,58	4,50
Verknisterungswasser	2,88	2,06	2,42	2,50
	100,00	99,99	99,99	99,99

Nach Heine enthält weißes Salz (a) von Schönebeck, (b) von Halle, (c) von Dürrenberg, (d) von Kösen in 100 Theilen:

	a.	b.	c.	d.
Chlornatrium	95,402	96,873	96,061	96,534
Chlormagnesium	0,080	0,273	0,213	—
Kohlensaure Magnesia	—	0,032	—	—
Schwefelsauren Kalk	0,732	1,314	1,277	0,458
Schwefelsaures Kali	0,414	—	—	—
Schwefelsaure Magnesia	0,471	—	0,279	0,780
Wasser	2,901	1,508	2,155	1,866
Kieselerde	—	—	0,015	—
Schwefelsaures Natron	—	—	—	0,362

§. 106.

Denaturalisirtes Kochsalz und Viehsalz.

In Folge des monopolistischen Zwanges, welchem das Kochsalz bei der Gewinnung und dem Verkaufe unterworfen ist, kommt es vor, daß das Kochsalz absichtlich durch die Administration verunreinigt (denaturalisirt) wird, damit es zu dem innerlichen Gebrauche untauglich werde und nur zu technischen Zwecken oder als Viehsalz oder endlich als Düngemittel Anwendung finde. Das zu technischem Gebrauche dienende denaturalisirte Salz enthält Englischroth (Eisenoxyd oder Colcothar) 1— 1,25 Procent, oder Braunstein oder andere Manganerze 1 — 1,25 Procent, oder Eisenvitriol 1,25—1,5 Procent, oder endlich Glaubersalz 12—15 Procent. Die Natur des Denaturalisationsmittels richtet sich nach der Art der Benutzung des Salzes; dient das Kochsalz zur Sodafabrikation, so ist Glaubersalz, dient es zur Chlorkalkbereitung, so ist Braunstein der zweckmäßigste Zusatz. Das als Viehsalz dienende Kochsalz ist ein Gemenge von unreinem gelbem Kochsalz mit 0,75 Procent Eisenoxyd und 1,5 Procent Wermuthpulver. In Oesterreich versetzt man das Kochsalz mit anderen bittern vegetabilischen Pulvern, z. B. mit Enzianwurzelpulver. Karsten schlägt vor, das zum Genuß für das Vieh bestimmte Salz mit 4—5 Procent rohem Steinkohlen-

theer oder mit einem Gemenge von gepulverter Kohle mit Theeröl oder thierischem Oele zu versetzen. Soll endlich Kochsalz als Düngesalz Anwendung finden, so denaturalisirt man es am einfachsten mit 15 Procent Asche und Kohlenstaub. Auf mehreren Salinen der preußischen Provinz Sachsen, z. B. zu Kötschau, stellt man Düngesalz dadurch dar, daß man die Mutterlauge mit gepulvertem gelöschten Kalk mischt, bis dieselbe alkalisch reagirt und dann eindampft.

Wackenroder[1]) fand in 100 Theilen von Viehsalz verschiedener Abstammung:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Chlornatrium	95,83	95,45	95,73	87,29	83,03	88,77
Fremde Salze	1,67	1,63	1,90	6,85	11,54	5,86
Gesetzliche Beimischung (Ocker und Wermuth)	0,79	1,00	1,43	3,91	3,68	3,70
Wasser	1,71	1,92	0,94	1,95	1,75	1,67

Ragsky[2]) fand bei der Untersuchung einer großen Anzahl von Proben von Viehkochsalz aus Wieliczka 5,1 — 7,5 Procent Beimengung, aus Kohle und vegetabilischen Bitterstoffen bestehend, unter welchen letzteren bei der mikroskopischen Untersuchung die Enzianwurzel an ihrer charakteristischen Structur leicht zu erkennen war.

§. 107.
Eigenschaften des Kochsalzes.

Das Kochsalz krystallisirt in farblosen Würfeln oder in einer Form, die sich auf die Würfelform zurückführen läßt. Die Verschiedenheit im äußeren Ansehen des Kochsalzes ist nicht nur durch die verschiedene Größe der Salzwürfel, sondern auch durch die Art der Gruppirung derselben bedingt. Nach der Größe der Würfel unterscheidet man grob-, mittel- und feinkörniges Salz, ferner Salz von mildem und von scharfem Korn. Ersteres besteht aus vollkommen ausgebildeten Würfeln und fühlt sich daher rauh und scharf an. Das milde Salz besteht zum Theil aus kleinen tafelförmigen und spießigen Krystallen und läßt sich mit der Hand zusammenballen, während das Salz von grobem und scharfem Korn auseinanderfällt, sobald der Druck nachläßt. Die Größe der Krystalle hängt von der Zeit ab, in der die Verdampfung der Soole erfolgt, man hat demnach in der Beschleunigung und Verzögerung des Abdampfprocesses ein einfaches Mittel, Salz von beliebiger Korngröße darzustellen. Soll Salz von grobem Korne dargestellt werden, so muß das Nie-

[1]) Wackenroder (1852), Archiv der Pharmacie (2) LXX. p. 129.
[2]) Ragsky (1852), Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt III. p. 117.

versinken der auf der Oberfläche der Soole sich ausscheidenden Krystalle durch Ruhigstehenlassen der Flüssigkeit verzögert werden. Das sogenannte Sonntagssalz, welches während des Sonntags und der Feiertage, an denen nicht gesoggt wird, in den Pfannen sich abscheidet, ist ein derartiges grobkörniges Salz. Das specifische Gewicht des Siedesalzes von mittlerem Korn ist 2,05, das des Steinsalzes 2,1. Das absolute Gewicht des Kochsalzes ist um so größer, je grobkörniger es ist; es beträgt das absolute Gewicht von 1 Kubikfuß rheinl. Siedesalz, locker eingeschüttet und nicht gerüttelt,

für großkörniges Salz	62—65	Pfd.
„ grobkörniges „	42—48	„
„ mittelkörniges „	38—41	„
„ feinkörniges scharfes Salz	35—38	„
„ feinkörniges mildes „	30—33	„

Wäre der ganze Raum mit Siedesalz angefüllt, so würde das Gewicht betragen 135,3 Pfund, denn $66 \times 2,05 = 135,3$. Das Gewicht einer in ein Maß eingeschütteten Kochsalzmenge kann, wie aus Vorstehendem folgt, je nach der Größe und der Beschaffenheit des Kornes um mehr als um das Doppelte differiren. Diesen Gewichtsunterschied macht sich der Detailverkäufer in Ländern zu Nutze, in welchen der Salzverkauf nach dem Volumen und nicht nach dem Gewichte gebräuchlich ist. Obgleich auch bei dem Salzverkauf dem Gewichte nach durch Befeuchten des Salzes eine Täuschung des Consumenten möglich ist, so kann dies doch nie in einem so hohen Grade geschehen, als bei dem Messen des Salzes.

Vollkommen reines Kochsalz ist nicht hygroskopisch; in dem gewöhnlichen Siedesalz sind es auch nur die Beimengungen von Chlormagnesium und Chlorcalcium, welche das Salz hygroskopisch machen. Der Wassergehalt des Salzes beträgt 2,5 — 5,5 Procent. Beim Erhitzen des Kochsalzes bis zur Glühhitze verknistert oder decrepitirt es, indem die zwischen den Lamellen der Krystalle eingeschlossene Mutterlauge Wasserdämpfe entwickelt und die Krystalle zersprengt. In der hellen Rothglühhitze schmilzt das Salz zu einer farblosen ölartigen Flüssigkeit, in der Weißglühhitze verflüchtigt es sich unverändert. Das Kochsalz ist leicht löslich in Wasser. 100 Theile Wasser lösen bei 12° C. 35,91 Theile Kochsalz. Es ist eine Eigenthümlichkeit des Kochsalzes, von heißem Wasser nicht in bedeutend größerer Menge aufgelöst zu werden, als in kaltem. Nach neueren Bestimmungen enthält 1 Liter bei 15° gesättigte Kochsalzlösung bei einem specifischen Gewichte von 1,207148

Chlornatrium	318,479
Wasser	888,669

Um das Verhältniß des Kochsalzes zum Wasser in einer Soole auszudrücken, braucht man den Ausdruck Löthigkeit oder Procentigkeit. Eine 15löthige Soole besteht mithin in 100 Gewichtstheilen aus 15 Gewichtstheilen Kochsalz und 85 Theilen Wasser. Die Grädigkeit der Soole bezeichnet die Gewichtsmenge Wasser der Soole, welche 1 Gewichtstheil Kochsalz enthält, so ist eine 15,6grädige Soole eine solche, in welcher 1 Gewichtstheil Kochsalz von 15,6 Gewichtstheilen Wasser in Lösung gehalten wird. Die Pfündigkeit der Soole drückt die Salzmenge in Pfunden aus, welche in einem Kubikfuß Soole enthalten ist. Der Siedepunkt einer Soole steigt mit ihrem Salzgehalt, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Procentgehalt	Siedepunkt.	Procentgehalt	Siedepunkt.	Procentgehalt	Siedepunkt.
0,0	100,0	5	101,10	20	105,81
0,1	100,02	6	101,34	21	106,16
0,2	100,04	7	101,59	22	106,52
0,3	100,06	8	101,85	23	106,89
0,4	100,08	9	102,24	24	107,27
0,5	100,10	10	102,38	25	107,65
1,0	100,21	12	102,94	26	108,04
1,5	100,31	15	103,83	27	108,43
2,0	100,42	16	104,14	28	108,83
2,5	100,53	17	104,46	29	109,04
3	100,64	18	104,79	29,5	109,25
4	100,87	19	105,28		

Die Abhängigkeit des Gefrierpunktes von dem Kochsalzgehalte der Soolen zeigt nachstehende Tabelle:

Procentgehalt	Gefrierpunkt.	Procentgehalt	Gefrierpunkt.	Procentgehalt	Gefrierpunkt.
0,0	0,0	3	2,28	10	7,44
0,5	0,38	3,5	2,66	12	8,88
0,7	0,54	4	3,03	15	10,99
0,8	0,61	5	3,78	20	14,44
0,9	0,69	6	4,52	24	17,11
1	0,76	7	5,26	26	18,42
2	1,52	8	5,99	29	20,37
2,5	1,90	9	6,72		

Eine Soole mit 29 Procent Kochsalzgehalt erreicht indessen ihren Gefrierpunkt nicht mehr, weil schon vorher eine Salzausscheidung stattfindet und eine schwächere Soole entsteht.

§. 108.

Die Löthigkeit einer Soole läßt sich aus dem specifischen Gewichte nach folgender Tabelle ermitteln:

Löthigkeit.	Spec. Gewicht.	Löthigkeit.	Spec. Gewicht.	Löthigkeit.	Spec. Gewicht.
1	1,0075	7,5	1,0565	16	1,1206
1,5	1,0113	8	1,0603	17	1,1282
2	1,0151	8,5	1,0641	18	1,1357
2,5	1,0188	9	1,0679	19	1,1433
3	1,0226	9,5	1,0716	20	1,1508
3,5	1,0264	10	1,0754	21	1,1583
4	1,0302	10,5	1,0792	22	1,1659
4,5	1,0339	11	1,0829	23	1,1734
5	1,0377	11,5	1,0867	24	1,1810
5,5	1,0415	12	1,0905	25	1,1885
6	1,0452	13	1,0980	26	1,1960
6,5	1,0490	14	1,1055	27	1,2034
7	1,0526	15	1,1131	28	1,2112

Eine eigenthümliche Löthigkeitsbestimmung hat man auf den bayerischen Salinen. Die Skala der gebräuchlichen Aräometer ist nach den Graden Modelhaupt's eingetheilt. Um diese Skala verständlich zu machen, folgt nachstehend eine vergleichende Uebersicht der Grade Modelhaupt's mit dem entsprechenden specifischen Gewichte der Soole:

Modelhauptgrade	Spec. Gewicht.	Modelhauptgrade	Spec. Gewicht.	Modelhauptgrade	Spec. Gewicht.
0	0,0000	21,25	1,0667	24	1,1304
13	1,0058	21,5	1,0708	24,25	1,1365
14	1,0093	21,75	1,0762	24,50	1,1426
15	1,0127	22	1,0813	24,75	1,1488
16	1,0167	22,25	1,0871	25	1,1561
17	1,0221	22,5	1,0934	25,25	1,1652
18	1,0289	22,75	1,1003	25,50	1,1743
19	1,0373	23	1,1064	25,75	1,1835
19,5	1,0415	23,25	1,1123	26	1,1936
20	1,0472	23,50	1,1183	26,25	1,2040
20,5	1,0540	23,75	1,1244	26,5	1,2122
21	1,0634				

Nach dem zu Reichenhall eingeführten Aräometer enthält bei 15° C.

1 Kubikfuß	Soole	von	8 Proc.	reines	Salz	in	Pfunden	3,556	Pfund,
1	„	„	„ 9	„	„	„	„	„	3,583	„
1	„	„	„ 10	„	„	„	„	„	4,120	„
1	„	„	„ 11	„	„	„	„	„	4,795	„
1	„	„	„ 12	„	„	„	„	„	5,246	„
1	„	„	„ 13	„	„	„	„	„	5,748	„
1	„	„	„ 20	„	„	„	„	„	9,263	„
1	„	„	„ 23	„	„	„	„	„	10,750	„

§. 109.

Anwendung des Kochsalzes.

Die überaus wichtige und ausgedehnte Anwendung des Kochsalzes ist so bekannt, daß es hier eines näheren Eingehens darauf kaum bedarf. Außer als Nahrungsmittel dient das Kochsalz zu Zwecken der Agricultur und Viehzucht, zur Bereitung der Soda, des Chlors, des Salmiaks, in der Weißgerberei (zur Bereitung des Chloraluminiums), in der Loh- oder Rothgerberei (beim Schwitzen der Häute), zur chlorirenden Röstung der Silbererze (in der Amalgamation und in dem Verfahren der Silbergewinnung von Augustin Bd. I. p. 168), zum Aussalzen der Seife, zum Glasiren von Thongeschirren (schmilzt man Kochsalz mit eisenhaltigem Thon zusammen, so oxydirt sich das Natrium auf Kosten des Eisens zu Natron, welches sich mit der Thonerde und Kieselerde zu Glasur verbindet, während das Eisen sich mit dem Chlor als Chloreisen verflüchtigt), zum Conserviren von Schiffsbauholz und Eisenbahnschwellen, zum Einsalzen der Fische, des Fleisches und der Butter (nach Oerstedt hält sich Butter, mit Kochsalz unter Zusatz von 2 Procent Chlorcalcium gesalzen, weit besser als mit reinem Salz gesalzene; die Anwendung geschieht so, daß man das Kochsalz mit einer sehr concentrirten Lösung des Chlorcalciums befeuchtet).

Anhang.

Salzproduction in den verschiedenen Ländern.

§. 110.

Das Königreich Bayern producirte im Jahre 1855/56 an Steinsalz in Berchtesgaden 36,065 Ctr. Außerdem wurden dort im Wege der Anwässerung erzeugt 1,338,655 Eimer oder 3,346,637 Kubikfuß gesättigte

Soole. Ein Theil dieser Salzsoole wird in Berchtesgaden selbst versotten, der andere Theil durch eine Soolenleitung nach Reichenhall geführt, mit der dortigen Quellsoole vermischt und die so erlangte Mischsoole theils in Reichenhall, theils in Traunstein und Rosenheim, wohin sie geführt wird, versotten. An Kochsalz lieferte:

Berchtesgaden	143,888	Ctr.
Reichenhall	227,139	"
Traunstein	154,383	"
Rosenheim	259,068	"
Kissingen	22,292	"
Orb	41,888	"
Dürkheim	7,393	"
	856,052	Ctr.

In Bayern ist Salzproduction und Handel im Großen Regierungsmonopol. Die kleine Saline Dürkheim in der Pfalz mit etwa 7—8000 Ctr. Production genügt nicht, um die Consumtion in diesem Landestheil zu decken, es werden daher gegen 75,000 Ctr. aus Württemberg (Friedrichshall am Neckar und Schwäbischhall) und dem Großherzogthum Hessen (Ludwigshall bei Wimpfen) eingeführt. Von der Production der beiden fränkischen Salinen Kissingen und Orb (60,000—70,000 Ctr.) werden nach Württemberg und dem Großherzogthum Hessen ausgeführt 45,000 Ctr., dagegen aus Thüringen (Salzungen, Frankenhausen, Ernsthall und Heinrichshall) eingeführt gegen 30,000 Ctr. Von den 7—800,000 Ctr. Salz, welche die vier mächtigen Salinen in dem äußersten südöstlichen Winkel des Landes bilden, findet eine Ausfuhr über Lindau nach der Schweiz zu etwa 50,000 Ctr. statt; von Hallein werden dagegen etwa 30,000 Ctr. eingeführt. Es wird mithin das ganze Königreich diesseits des Rheins bis auf Franken von jenem untersten Winkel aus mit Salz versorgt und der unfruchtbare Transport dieses großen Bedarfes von fast 700,000 Ctr. greift mittelst Hin- und Rückfracht, welche letztere zum größten Theile aus Getreide besteht, tief in den ganzen Verkehr des Landes ein. Der Verkauf wird durch sieben Hauptsalzämter auf den Salinen und 72 Salzämter und Factoreien, welche verschiedene Preise halten, vermittelt. Die Preise (von 4 fl. 41 kr. bis 6 fl. 40 kr. pr. Ctr.) sind nach dem Preise der Saline, von welcher das Salzamt versorgt wird, unter Hinzurechnung der Transport- und Verpackungskosten bestimmt; die von der Saline entfernteren Aemter halten also die höheren Preise. Die Salzämter und Factoreien haben demnach nicht die Bestimmung, die Verschiedenheit der Transportkosten unfühlbar zu machen und die Ein-

wohner mit Salz zu gleichem Preise zu versorgen, sondern nur um die Privatspeculation auszuschließen und zufälligem Salzmangel an jedem Orte vorzubeugen. Im Vergleich zu andern Ländern (z. B. Preußen) hat Bayern den wesentlichen Vortheil in den Kosten voraus, daß es die Hälfte seines Salzes durch die Salzkarrer unverpackt versendet. Jedem Salzkarrer steht der Ankauf des Salzes auf den Salinen und der freie Verkauf (nicht unter 1/4 Ctr.) im Lande zu.

In Württemberg ist ebenfalls Production und Engros-Verkauf des Salzes Staatsmonopol. Das Salz ist im Muschelkalk an verschiedenen Punkten des oberen und unteren Neckars und in der Gegend von Schwäbischhall theils durch Bohrlöcher, theils durch Schächte aufgeschlossen. Die aus Bohrlöchern von 400 bis 500 Fuß Tiefe gewonnene gesättigte Soole, wird auf den Salinen Wilhelmshall, Sulz, Friedrichshall und Clemenshall versotten. Steinsalz liefert in großer Reinheit, theils in gemahlenem Zustande, theils in Stücken das Steinsalzwerk Wilhelmsglück; der daselbst befindliche Salzberg liegt 363 Fuß unter Tage und hat eine durchschnittliche Mächtigkeit bis zu 78 Fuß. Die fünf Salinen Württembergs

Sulz am Neckar,
Wilhelmshall { Schwenningen,
Wilhelmshall { Rottenmünster,
Schwäbischhall am Kocher mit der Steinsalzgrube Wilhelmsglück,
Friedrichshall bei Jartfeld,
Clemenshall bei Offenau

producirten nach Seubert im Jahre 1852/53:

Kochsalz	379,850 Ctr.
Viehsalz	19,246 „
Steinsalz	309,659 „
	708,755 Ctr.

1852 wurden ans Ausland verkauft 233,769 Ctr. Kochsalz, 410 Ctr. Viehsalz und 28,096 Steinsalz, zusammen 262,275 Ctr. Mit Bayern besteht ein Tauschvertrag über 28,800 Ctr. Lieferungsverträge bestehen mit Thurgau, Unterwalden, Uri, Zug und Schaffhausen.

In Baden ist die Salzproduction und der Salzhandel Regal. Im Kleinen wird letzterer durch die Krämer besorgt, welche das Pfund Speisesalz zu 2½ kr. erhalten und nicht über 3 kr. verkaufen dürfen. Die Production findet in zwei Salinen, nämlich in

Ludwigshall bei Dürrheim mit 207,926 Ctr.
Ludwigshall bei Rappenau „ 148,000 „

355,926 Ctr.

statt.

§. 111.

In Preußen ist die Salzerzeugung eine Staatsindustrie und der Salzverkauf im Großen ein Staatsmonopol.

Die preußische Salzproduction betrug 1853:

Provinz.	Ortschaft.	Besitzstand.	Größe der Production in Lasten à 4000 Pfd.
Pommern	Colberg	Staatswerk	1429
„	Greifswald	Privatwerk	360
Sachsen	Schönebeck	Staatswerk	16478
„	Staßfurt	„	1387
„	Halle a. d. S.	„	3501
„	Dürrenberg	„	8282
„	Halle a. d. S.	Privatwerk	2289
„	Artern	Staatswerk	9538
„	Kösen	„	1448
„	Kötschau	Privatwerk	540
„	Teuditz	„	
Westphalen	Neusalzwerk bei Minden	Staatswerk	2387
„	Salzkotten	Privatwerk	749
„	Gottesgabe bei Rheina	„	352
„	Königsborn bei Unna	Staatswerk	5240
„	Sassendorf	Privatwerk	1725
Rheinprovinz	Arnsberg	Staatswerk	4346
„	„	Privatwerk	
„	Münster am Stein bei Kreuznach	Staatswerk	229
„	„ „ „ „ „	Privatwerk	630
			61110 Lasten = 2,444,400 Ctr.

Mit den Privatsalinen Sachsens (Halle, Kötschau und Teuditz) bestehen Regierungsverträge für ewige Zeiten, durch welche sie außer Concurrenz gesetzt sind, desgleichen mit den westphälischen und der pommerschen Privatsaline Greifswald Lieferungsverträge auf bestimmte Zeit, nach welchen ihnen die Regierung die Production zu einem bestimmten Preise abnimmt.

Die Einfuhr nach Preußen beträgt gegen 900,000 Centner. Davon kommen

auf überseeisches Salz	637,000 Ctr.
„ Steinsalz aus Wieliczka	120,000 „
„ Salz aus den Niederlanden	
„ „ „ Lothringen	
„ „ „ den Neckarsalinen	
„ „ „ Nauheim	
„ „ „ Uffeln	143,000 „
„ „ „ Pyrmont	
„ „ „ Soden	
„ „ „ Salzungen	
„ „ „ Louisenhall	
„ „ „ Heinrichshall	
	900,000 Ctr.

Die Ausfuhr von Preußen (Dürrenberg) nach Sachsen beträgt 300,000 Ctr.

Das Königreich Sachsen hat keine Salinen, der Salzhandel ist aber Regierungsmonopol. Durch Vertrag vom 18. Mai 1815 ist Preußen verpflichtet zu liefern und Sachsen verpflichtet anzunehmen 150,000 Ctr. Salz. Durch Vertrag von 1845 hat Sachsen das Recht, 300,000 Ctr. à 24 Sgr. 2 Pf. jährlich zu fordern, welche von der Saline Dürrenberg geliefert werden.

§. 112.

In Oesterreich ist die Erzeugung und der Verkauf des Salzes im Großen Monopol der Regierung. Nach den letzten veröffentlichten Ausweisen betrug die Production an Stein-, Koch- und Seesalz in den einzelnen Provinzen:

	Steinsalz.	Koch- oder Sudsalz.	Seesalz.	Zusammen.
Oberösterreich mit Salzburg	10,320	1,263,729	—	1,274,049
Steiermark	2,670	227,775	—	230,445
Tirol	409	241,225	—	241,634
Galizien	1,932,952	603,000	—	2,535,952
Küstenland	—	—	444.573	444,573
Dalmatien	—	—	118,463	118,463
	1,946,351	2,335,729	563,036	4,845,116

Nach anderen Angaben soll die Gesammtproduction 6,048,000 Ctr., nach noch anderen sogar 7,500,000 Ctr. betragen. Vertragsmäßig liefert Oesterreich an

Bayern	30,000	Ctr.
Polen	653,922	„
Preußen	120,000	„
die Türkei	258	„
die Schweiz	40,000	„

und bezieht dagegen aus Sicilien gegen 40,000 Ctr.

Das Steinsalz wird als Nebenproduct in den Salzbergen von Tirol und Salzburg (Hall, Hallein, Aussee, Ischl, Hallstadt), als Hauptproduct in den Steinsalzwerken von

Wieliczka in Galizien	900,000	Ctr.
Bochnia „ „	200,000	„
Kaczyka „ „	?	„
der Marmarosch in Ungarn	750,000	„
Zlatina und Viszakna in Siebenbürgen	250,000	„

gewonnen. Das Sudsalz wird in

Gmunden	1,000,000	Ctr.
Hallein	250,000	„
Aussee	240,000	„
Hall	240,000	„

u. s. w. erzeugt. Das Seesalz wird in dem Staatswerke Stagno bei Ragusa und auf der Insel Pago in Dalmatien, an der Küste Illyriens bei Capodistria und Pirano und in einigen Privatwerken zu St. Felice bei Venedig und zu Triest gewonnen. Die Erzeugung des letzteren ist jedoch auf ein gewisses Quantum beschränkt, welches vom Staate eingelöst wird.

§. 113.

Kurhessen hat die drei Staatssalinen:

Soden bei Allendorf	mit 74,429	Ctr.	Production,
Nauheim	„ 70,346	„	„
Rodenberg (Sooldorf und Masch)	„ 37,418	„	„
	182,193	Ctr.	

Davon consumirt es 110,000 Ctr. und führt 70,000 Ctr. aus und zwar 50,000 Ctr. nach den benachbarten südlichen Ländern und 20,000 Ctr. nach Bremen.

Das **Großherzogthum Hessen** hat gegenwärtig, nachdem die Saline Büddingen eingegangen, drei Salinen, nämlich

die Staatswerke Salzhausen bei Nidda	mit	3950 Ctr.	Production,
Theodorshall bei Kreuznach (auf preußischem Gebiete)	„	25,296 „	„
das Privatwerk Ludwigshall bei Wimpfen	„	208,875 „	„
		238,121 Ctr.	

Braunschweig besitzt die beiden Staatssalinen

Schöningen	mit	25,000 Ctr.	Production,
Salzdahlum	„	10,354 „	„
		35,354 Ctr.	

Hannover hat fünf Staatswerke:

Rothenfelde	mit	65,384 Ctr.	Production,
Sülze	„	4,332 „	„
Sülbeck	„	16,254 „	„
Salzderhelden	„	14,146 „	„
Salzhemmendorf	„	4,624 „	„
		104,740 Ctr.	

Die Production der Privatsalinen Salzdetfurt, Rhüden, Heyersum, Liebenhalle, Salzhemmendorf, Münder, Eldagsen, Willigshall und Eggesdorffshall ist angegeben auf 343,858 Ctr., demnach wäre die Gesammtproduction Hannovers 448,598 Ctr.

Nassau hat keine Salinen und bezieht seinen Salzbedarf, jährlich 70,000 Ctr., aus den Neckarsalinen.

Die übrigen Salinen Deutschlands liefern folgende Salzmengen:

Salzwerk	Wangerooge (Oldenburg)	10,000 Ctr.
„	Sülz (Mecklenburg)	80,000 „
„	Frankenhausen (Schwarzburg-Rudolstadt)	33,387 „
„	Salzuffeln (Lippe-Detmold)	28,000 „
„	Oesdorf bei Pyrmont (Waldeck)	4,500 „
„	Sulze (Sachsen-Meiningen-Hildburghausen)	30,424 „
„	Salzungen an der Werra „	58,736 „
„	Friedrichshall bei Lindau „	738 „
„	Wilhelmsglück (Sachsen-Weimar-Eisenach)	4,474 „
„	Louisenhall bei Stotternheim „	14,368 „
„	Ernsthall bei Buffleben (Sachsen-Coburg-Gotha)	32,865 „
„	Heinrichshall bei Gera (Reuß)	16,238 „

§. 114.

Von den übrigen europäischen Ländern beschränken wir uns darauf, das Wichtigste über die Salzproduction mitzutheilen.

Frankreich producirte 1840 an

Seesalz	6,270,580 Ctr.
Stein- und Sudsalz	865,540 „
	7,136,120 Ctr.

Das Seesalz producirten

5 Departements am Mittelmeere	2,167,604 Ctr.
5 „ „ atlantischen Ocean und am Meerbusen von Biscaya	4,066,400 „
4 Departements am Kanal	34,000 „
die Insel Corsica	2,400 „

Großbritannien producirt durchschnittlich 9 Millionen Centner, eine Quantität, die größer ist als die irgend eines europäischen Staates. Davon wurden ausgeführt 1840: 6,423,500 Ctr., 1842: 5,388,000 Ctr. und zwar u. A. im letzteren Jahre

nach Rußland	856,000 Ctr.
„ den Niederlanden	277,000 „
„ Belgien	400,000 „
„ Canada	500,000 „
„ den Vereinigten Staaten	1,893,000 „ ꝛc.

Der Grund dieser großen Salzproduction liegt keineswegs darin, daß England größere Salzschätze besäße als andere europäische Staaten; der Salzreichthum Oesterreichs, des Zollvereins, Spaniens überragt den Englands beträchtlich. Auch die für den Welthandel so günstige Lage Englands ist es nicht allein, wodurch die Salzproduction so sehr gefördert wird. Es ist die Befreiung von Monopolen und feudalen Verhältnissen, welche die freie Entwickelung der Industrie aller Art erlaubt; es sind die großartigen und zweckmäßigen Communicationsmittel mittelst der Kanäle und Eisenbahnen; es ist endlich der niedrige Preis der Steinkohlen. Dazu kommt noch für die Grafschaft Cheshire die äußerst günstige Lage der großen Salzwerke von Northwich, welches Liverpool fast als seinen Hafen für das Ausland betrachten kann, und nächstdem für den Handel mit den europäischen Staaten die bequeme Verbindung durch Kanal- und Flußschifffahrt mit Hull. Diese den Absatz so überaus begünstigenden Verhältnisse haben aber auch veranlaßt, daß Northwich sich fast in dem Besitz eines natürlichen Monopols der englischen Salzerzeugung befindet, so daß die meisten anderen Salinen des Königreichs nur dazu dienen, ihre nächste Umgebung mit Salz zu versorgen. Bei allem eigenen Reichthum an Kochsalz beziehen Großbritannien und Irland noch etwa 200,000 Ctr. Kochsalz aus Portugal zum Einsalzen

der Fische und des Fleisches. Ohne Zweifel wird diese Einfuhr aufhören, sobald Gewohnheit und Vorurtheil minder streng als jetzt ihr Recht üben werden.

Die Niederlande besitzen keine Salzquellen, sondern raffiniren fremdes Salz (Seesalz aus Portugal, Spanien und Frankreich, und Steinsalz aus England) mit Hülfe des Meerwassers, wobei sie den Salzgehalt des Meerwassers mit gewinnen. Das raffinirte holländische Seesalz (*salt upon salt*) steht in dem Rufe vorzüglicher Güte; beim Einsalzen der Heringe soll es durch kein anderes Salz ersetzt werden können, und man ist der Ansicht, daß die vorzügliche Beschaffenheit der holländischen Heringe wesentlich dem raffinirten Seesalze zugeschrieben werden müsse. Man stellt 600,000 Ctr. raffinirtes Salz dar, wovon gegen 180,000 Ctr. ins Ausland gehen.

Auch Belgien raffinirt nur fremdes Salz. Die jährliche Einfuhr beträgt 700,000 Ctr., wovon 80,000 Ctr. im raffinirten Zustande wieder ausgeführt werden.

Die Größe der Salzproduction in Italien ist ungefähr folgende:

	Sudsalz.	Steinsalz.	Meersalz.	Summa.
Sardinien	20,000	—	950,000	970,000 Ctr.
Parma	64,000	—	—	64,000 „
Kirchenstaat	—	—	610,000	610,000 „
Toscana	140,000	—	54,000	194,000 „
Neapel und Sicilien	—	400,000	2,700,000	3,100,000 „
	224,000	400,000	4,314,000	4,938,000 Ctr.

Portugal producirt 5 Millionen Centner. Diese Production wird in nassen Jahren nicht erreicht, in trocknen Jahren aber überschritten. Die Größe der Salzproduction in Spanien wird nach allgemeinen Schätzungen etwa zu 6 Millionen Centner angenommen, von welchen $4^1/_2$ Millionen Centner zur Ausfuhr (nach Westindien, Südamerika, der Westküste Afrika's und den Philippinen) gelangen.

Im russischen Reiche ist nicht die Gewinnung des Salzes, sondern der Salzhandel ein der Krone vorbehaltenes Regal. Das auf den Privatsalzwerken erzeugte Salz wird entweder zu einem bestimmten Preise an die Kronsalzmagazine abgeliefert oder die Besitzer dieser Salinen bezahlen eine bestimmte Abgabe für jedes Pud Siedesalz, wobei außerdem die Salzmenge, deren jährliche Gewinnung nachgelassen worden ist, für eine Reihe von Jahren festgestellt ist. Die Größe der Salzproduction kann in folgender Art angenommen werden:

Sudsalz	6,291,061	Pud,
Steinsalz	792,000	„
Meersalz	12,212,500	„
Steppensalz	2,620,000	„
	21,915,561	Pud = 8,766,224 Ctr.

Schweden bezieht aus England, Frankreich, Spanien und Portugal 560,000 Centner, Norwegen etwa 1 Million Centner; die einzige norwegische Saline Walloe, welche Meerwasser durch Gradirung concentrirt und die zuletzt gefallene Soole durch Steinsalz anreichert, ehe sie zur Versiedung kommt, producirt 65,000 Ctr. Salz. Dänemark führt 400,000 Ctr. fremdes Salz ein.

Die Schweiz wird von dem Zollverein (Bayern, Württemberg und Baden), Oesterreich und Frankreich mit Salz versorgt. Der Bedarf ist etwa 5—600,000 Ctr. Die Schweiz selbst besitzt nur zwei Salinen, nämlich die sehr alte Saline zu Devins und Bervieur im Waadtlande mit etwa 28—30,000 Ctr. Production und die neue (1836) Saline Schweizerhall im Kanton Basel Landschaft, welche gegenwärtig gegen 200,000 Ctr. Salz producirt. In den nördlichen Kantonen stehen neue Salinenanlagen zu erwarten.

Die Soda.

§. 115.

Vorkommen der natürlichen Soda.

Das kohlensaure Natron oder die Soda (carbonate de soude, carbonate sodique, sed de soude, soude, *carbonate of soda*, *soda-salt*) findet sich fertig gebildet als Bestandtheil vieler Mineralquellen, z. B. der zu Karlsbad, der zu Burtscheid bei Aachen, zu Vichy in Frankreich, des Geisers auf Island, ferner als Auswitterung an vulkanischen Gesteinen [1]), so wie als anderthalb kohlensaures Natron (Natronsesquicarbonat 2 NaO, 3 CO_2) in großer Menge und zwar aufgelöst im Wasser der sogenannten Natronseen. Ungarn, Aegypten, Persien, Arabien, die Ebenen längs des kaspischen und schwarzen Meeres, Merico und mehrere südamerikanische Staaten haben solche

[1]) W. Kayser fand (1850) in einer auf dem Thonschiefer bei Clausthal entstandenen Salzkruste 92,07 Proc. kohlensaures Natron (wasserfrei), das erste Vorkommen von wasserfreiem kohlensaurem Natron als Mineral.

Seen aufzuweisen. In Ungarn finden sich deren mehrere zwischen Debreczin und Nagy-Varad im biharer Comitate, bei Maria-Theresiopol und in Klein-Kumanien bei Szegedin. Weißer Quarzsand und grauer Thon, mit salinischen Substanzen durchdrungen, bilden die Ufer der Seen. Seit vielen Jahrhunderten sammelt man hier Natron zur Sommerzeit, wo die Seen, bei ihrer geringen Tiefe, leicht austrocknen und die Soda (Székſó) sodann in großer Menge ausblüht. Das eigenthümliche Ansehen, welches die Bodenfläche durch die Salzrinde erlangt, hat zu dem Namen „weiße Seen" (Fejer-To) Veranlassung gegeben. Die afrikanische Wüste, zumal deren östliche Hälfte, hat Natronseen von bedeutender Länge und Breite aufzuweisen. In Aegypten gewinnt man eine große Menge von Soda aus zwei Seen in dem Tronathal in der Wüste von Thaïat und St. Macaire westlich vom Delta gelegen. Im Winter steigt dort ein dunkelviolettes Wasser aus der Erde empor und steigt bis zu einer Höhe von etwa 6 Fuß. Bei Wiederkehr der heißen Jahreszeit verdunstet dieses Wasser vollständig und hinterläßt Sodaschichten, welche man mit eisernen Stangen losbricht, an den Rändern des Sees ausbreitet, um sie zu trocknen, darauf in Körbe füllt und, auf Kameele gepackt, nach dem Nil schafft, von wo aus sie nach Kairo und Alexandrien transportirt werden. Die ägyptische Soda führt den Namen Tro-Na (daher der Name Natron). In Columbien gewinnt man Soda, dort zu Lande Urao genannt, aus einem See, der 48 engl. Meilen von der Stadt Merida entfernt und in einem kleinen Thal liegt, welches von den Eingeborenen *Lalagunilla* genannt wird. In der heißen Jahreszeit krystallisirt die Urao aus dem Wasser heraus. Die Gewinnung des Salzes dauert ungefähr zwei Monate und bringt ungefähr 1600 Ctr. Unter der spanischen Regierung, welche die Urao eben so wie den Tabak zum Monopol gemacht hatte, wurde diese Menge zu Venezuela zur Bereitung des Mo oder eingedickten Tabaksaftes verwendet [1]).

[1]) Man bereitet den Mo auf folgende Weise: Ein Haufe Tabakblätter wird der Sonne so lange ausgesetzt, bis er in Gährung geräth; darauf wird er ausgepreßt. Der so gewonnene rothe Saft führt den Namen *Anvir*, dampft man ihn bis zur Syrupsdicke ein, so heißt er *Mo*. Ein Gemisch von 1 Pfund Mo mit 1 Unze Urao bildet den *Mo dulce*; werden auf 1 Pfund Mo zwei oder mehrere Unzen Urao genommen, so heißt die Mischung *Chimo*. In der Provinz Venezuela und besonders in Varinas und einem Theile von Caracas und Maracaibo wird viel Mo und Chimo gebraucht. Man führt diese Substanzen in kleinen Büchsen bei sich und nimmt gelegentlich eine kleine Menge davon in den Mund. Der Mo und besonders der Chimo bewirken reichliche Speichelabsonderung und wirken zugleich erregend auf das Nervensystem. Eine zweckmäßige Modification des Tabakkauens.

Bei der Analyse verschiedener Sorten von Trona und Urao wurden folgende Resultate erhalten:

	a.	b.	c.	d.	e.
Kohlensäure	38,0	39,27	40,13	33,53	39,00
Natron	37,0	37,42	38,62	32,67	41,22
Wasser	22,5	23,28	21,24	20,55	18,80
Schwefelsaures Natron	2,5	—	—	1,96	—
Chlornatrium	—	—	—	3,95	—
Erdige Theile	—	—	—	7,33	—

a Soda von Fezzan, analysirt von Klaproth, b und c aus der Berberei, analysirt von Beudant, d aus Aegypten, analysirt von demselben, e von Lalagunilla in Columbien, analysirt von Boussingault.

Th. Remy[1]) fand in ägyptischer Soda:

Chlornatrium	8,160
Schwefelsaures Natron	2,147
Kieselsaures Natron	0,288
Zweifach kohlensauren Kalk	0,200
Anderthalb kohlensaures Natron	47,292
Einfach kohlensaures Natron	18,430
Zweifach kohlensaure Magnesia	Spuren
Borsaures Natron	Spuren
Organische Substanz	Spuren
Wasser	19,669
In Wasser unlöslichen Rückstand	4,106
	100,292.

Wahrscheinlich entsteht das kohlensaure Natron der Natronseen durch Zersetzen des Kochsalzes mittelst kohlensaurem Kalk; möglicherweise bildet es sich auch aus dem schwefelsauren Natron, das durch die Einwirkung organischer Substanzen zu Schwefelnatrium reducirt wird, welches sich durch die im Wasser gelöste Kohlensäure in anderthalb kohlensaures Natron umwandelt[2]).

§. 116.

Künstliche Soda.

Die Menge der natürlichen Soda ist verschwindend klein gegen den riesenhaften Verbrauch der Soda in der Industrie. Diejenige Soda, welche diesen Verbrauch eigentlich deckt, entspringt zu einem kleinen Bruchtheil aus

[1]) Th. Remy (1852), Journal für prakt. Chemie LVII. p. 321.

[2]) Ueber die Natronseen im Allgemeinen siehe v. Albert, Halurg. Geologie 1852, Bd. I. p. 70.

der Einäscherung von gewissen See- und Strandpflanzen, zum größten Mehrbetrage aber aus der Umwandelung des Kochsalzes.

Künstliche Soda durch Verbrennen von See- und Strandpflanzen erzeugt.

Eben so wie die Binnenpflanzen aus dem Boden von den Alkalien hauptsächlich Kali aufnehmen, das man als kohlensaures Kali in der Asche dieser Pflanzen trifft (s. Potasche), eben so enthalten die am Meeresgestade, in Salzsteppen u. s. w. wachsenden Pflanzen unter ihren anorganischen Bestandtheilen mehr oder weniger Natron an organische Säuren (wie z. B. an Oralsäure) gebunden, welche Verbindung beim Verbrennen in kohlensaures Natron übergeht. Außer den im Meere selbst vegetirenden Fucusarten sind es besonders die Gattungen Salsola, Atripler, Salicornia rc., welche zur Fabrikation von Soda verwendet und zu diesem Zwecke in gewissen Gegenden cultivirt werden. Um aus diesen Pflanzen die Soda zu gewinnen, werden dieselben abgemäht, die Fucusarten zur Ebbezeit ans Land gebracht und am Strande getrocknet. Diese Pflanzen werden darauf in Gruben zu Asche verbrannt. Die Hitze steigert sich dabei so sehr, daß die Asche in Fluß geräth und nach dem Erkalten eine harte, graubraune, schlackenartige Masse darstellt. Diese Masse führt den Namen rohe Soda (soude naturelle).

Göbel erhielt aus 100 Theilen lufttrockner Pflanzen aus den Steppen am kaspischen Meere an roher Soda:

Halimocnemis crassifolia	30 Proc.
Salsola clavicula	42 ,,
,, brachiata	33 ,,
,, Kali	25 ,,
Salicornia herbacea	16,5 ,,
Anabasis aphylla	19 ,,
Atriplex verrucifera	12,5 ,,
Nitraria Schoberi	4,8 ,,
Statice Gmelini	7,7 ,,
,, suffruticosa	5,7 ,,

Der Gehalt der rohen Soda an kohlensaurem Natron ist sehr verschieden; er variirt von 3—30 Procent. Je nach den verschiedenen Ländern und den verschiedenen Gewinnungsarten unterscheidet man folgende Sodasorten:

a) Barilla, Soda von Alicante, Malaga, Carthagena; man gewinnt sie aus der Barilla (Salsola soda), welche an der spanischen Küste angebaut wird. Sie enthält 25—30 Proc. kohlensaures Natron.

b) Salicor oder Soda von Narbonne, durch Verbrennen von Sali-

cornia annua erhalten, welche Pflanze man aussäet und nach der Samenentwickelung erntet, enthält 14 Procent kohlensaures Natron.

c) Blanquette oder Soda von Aigues-mortes, aus den zwischen Aigues-mortes und Frontignan vorkommenden Strandpflanzen: Salicornia europaea, Salsola tragus, Salsola Kali, Statice limonium, Atriplex portulacoïdes etc. dargestellt, enthält nur 3—8 Proc. kohlensaures Natron.

d) Noch geringer als die vorstehende Sorte ist die Varekſoda (Tangsoda), welche in der Normandie aus verschiedenen Tangen, besonders dem Blasentang (goëmon, fucus vesiculosus) bereitet wird.

Gegenwärtig fabricirt man nach Payen[1]) jährlich gegen 60,000 Ctr. Varek, diese geben bei der Verarbeitung

6000 Ctr. schwefelsaures Kali,
6800 „ Chlorkalium,
9000 „ Kochsalz,
680 „ Jod (oder eine äquivalente Menge Jodkalium),
$4\frac{1}{2}$ Ctr. Brom.

Golfier-Besseyre[2]) fand bei der Untersuchung von 34 Varekſorten in 100 Theilen der rohen Soda 25—26 Proc. lösliche Salze; diese bestanden bei der einen Sorte in 100 Theilen aus

schwefelsaurem Kali	10,94
unterschwefligsaurem Natron	2,33
schwefelsaurem Natron	26,54
Chlornatrium	40,10
kohlensaurem Natron	1,16
Chlorkalium	18,93
	100,00

e) Mit der Varekſoda ziemlich gleichwerthig ist der Kelp, den man an den Küsten Großbritanniens (in Schottland, Irland und auf den Orkneyinseln) aus verschiedenen Salsola- und Tangarten (*sea wead*, *sea wrack*), besonders aus Rhodomenia palmata darstellt. 480 Ctr. getrocknete See- und Strandpflanzen liefern gegen 20 Ctr. Kelp und diese nur 50—100 Pfund kohlensaures Natron. Trotz des so geringen Sodagehaltes waren vor der Einführung der Sodafabrikation aus Kochsalz allein auf den Orkneyinseln gegen 20,000 Personen mit der Kelpgewinnung beschäftigt.

Brown[3]) fand in Kelp von den Orkneyinseln

[1]) Payen, Chimie industrielle, Paris 1849. p. 201.
[2]) Golfier-Besseyre (1851), Journal für prakt. Chemie LIV. p. 263.
[3]) Brown (1852), Journal für prakt. Chemie LVIII. p. 232.

Unlösliches	29,74		Kohlensaures Natron	5,31
Lösliches	63,46	darin von wesentlichen Bestandtheilen	Schwefelsaures Natron	3,60
	100,00		Schwefelsaures Kali	4,53
			Chlornatrium	19,33
			Chlorkalium	26,49
			Jodmagnesium	0,32
			Kohlensauren Kalk	2,59
			Phosphorsauren Kalk	10,55
			Calciumoxysulfuret	1,09

§. 117.

Künstliche Soda mit Hülfe von Kochsalz.

Der geringe Gehalt der französischen Sodasorten an kohlensaurem Natron versetzte Frankreich viele Jahre hindurch in eine große Abhängigkeit von Spanien. Alle die zahlreichen Methoden, die von den französischen Chemikern ausfindig gemacht wurden, aus dem Kochsalze eine der Barilla an Wohlfeilheit und Güte gleichkommende Soda zu liefern, führten zu keinem Resultate und ein Preis von 20,000 Livres, welchen die Pariser Akademie 1782 für die Lösung der Aufgabe ausgesetzt hatte, wurde nicht errungen. Nach wie vor gingen von Frankreich aus jährlich 20 bis 30 Millionen Franken für Soda nach Spanien. Erst in Folge der Revolutionskriege, wo die Einfuhr von Soda und Potasche gehemmt war und alle Potasche, die Frankreich selbst erzeugte, sofort von den Salpetersiedern und Pulverfabrikanten consumirt wurde, lernte man die Mittel kennen und anwenden, aus Kochsalz in ergiebiger Weise Soda zu gewinnen. Man kann wol mit Recht behaupten, daß durch die Entwickelung der künstlichen Sodafabrikation eine neue Epoche in der Geschichte der Industrie begründet worden ist. Auf den Antrag eines Fabrikanten, Namens Carny, decretirte der Wohlfahrtsausschuß im Jahre II der Republik (1794): „In Erwägung der Pflichten der Republik, welche ihr gebieten, die Kraft der Freiheit mit aller Macht auf alle diejenigen Gegenstände hinzulenken, welche die Grundlage der unentbehrlichsten Industriezweige sind; Pflichten, welche ihr ferner gebieten, die Fesseln der Handelsabhängigkeit abzustreifen und aus ihrem eigenen Schooße Alles, was die Natur darin niedergelegt hat, an das Tageslicht zu fördern, eben so um die gehässigen Zwangsmittel der Despotie zu entkräften, als um die Gaben des Bodens und der Gewerbthätigkeit in Anspruch zu nehmen: in Erwägung dieses ist beschlossen und sind alle Bürger gehalten, alle ihnen bekannten Mittel und Wege der Sodaerzeugung binnen zwei Dekaden bei einer besonderen Commission zum Besten der Republik und mit Hintansetzung aller besonderen Vortheile und Privatspeculationen niederzulegen." Die Commission bestand

aus den Herren Lelièvre, Pelletier, Giraud und Darcet. Die Fabrikanten Leblanc, Dizé und Shée waren die ersten, welche diesem Aufrufe Folge leisteten, und die Grundsätze, nach denen sie eben im Begriff standen, eine Sodafabrik zu errichten, der allgemeinen Benutzung überließen. Es wurde von der Beurtheilungscommission für das zweckmäßigste erklärt und ist auch bis auf die heutige Zeit das fast ausschließlich angewendete Verfahren geblieben. Den großen Preis von einer Million Franken, womit Napoleon I. die Entdeckung belohnen wollte, erhielten Leblanc und Dizé jedoch nicht; die Restauration kam dazwischen und erkannte die Schuld nicht an. Erst im Jahre 1856 ließ Napoleon III. eine Commission zusammentreten, welche die Ansprüche der Erben der Entdecker zu prüfen und Vorschläge über die Höhe der Entschädigungssumme zu machen hatte.

§. 118.
Verfahren von Leblanc.

Der Proceß der Sodafabrikation nach Leblanc zerfällt in drei Abtheilungen:

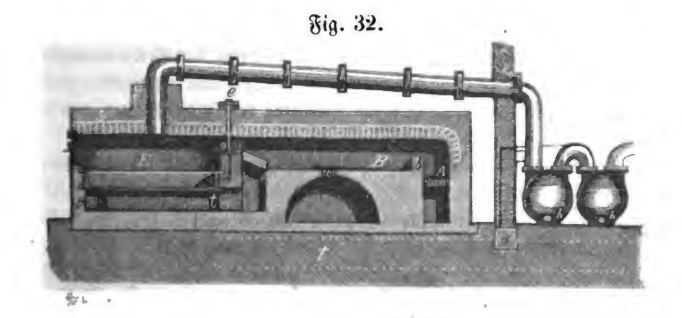
a) in die Erzeugung von schwefelsaurem Natron aus Kochsalz und Schwefelsäure;

b) in die Umwandlung des schwefelsauren Natrons in rohes kohlensaures Natron;

c) in die Reinigung der rohen Soda.

A. Die Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure wird in besondern Flammenöfen (Sulfatöfen) (Fig. 32) vorgenommen, welche zwei Abtheilungen B und E haben. Letztere ist vom Feuer weiter entfernt und besteht aus Bleiplatten, welche von einer gußeisernen Sohle getragen werden. In Schottland bedient man sich einer gußeisernen eingemauerten Schale, welche von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen wird. Das in dieser Ab-

Fig. 32.



theilung sich entwickelnde salzsaure Gas geht durch steinzeugene Röhren G nach den Condensationsflaschen h, h. In diese Abtheilung bringt man das Kochsalz und gießt durch einen gebogenen Bleitrichter die zur Zersetzung nothwendige oder etwas weniger Schwefelsäure darüber, um sicher zu sein, daß die kostspielige Schwefelsäure ihre Wirkung vollständig ausübt. Auf 100 Theile Kochsalz rechnet man 137 Theile Schwefelsäure, wie sie aus den Bleikammern abläuft; dadurch erhält man durchschnittlich 116 Theile Glaubersalz. Sobald die Gasentwickelung der heißen Masse in der Abtheilung E aufgehört hat, wird sie nach Beseitigung des Schiebers in den gemauerten Raum B gebracht und dort erhitzt, bis sich weder Salzsäure noch Wasser mehr entwickeln. Während der Calcination wird die Masse von Zeit zu Zeit durchgekrückt; zuletzt wird das glühend heiße Glaubersalz durch eine in der Herdsohle angebrachte Oeffnung in einen Abkühlungsraum herabgestürzt. Die auf dem Roste A entwickelte Flamme geht, nachdem sie die Abtheilung B bestrichen, bei d abwärts und gelangt durch die Röhren t in Condensationsgefäße.

Man wendet zur Darstellung des Glaubersalzes auch Oefen mit Doppelgewölbe oder Muffelöfen an von folgender Construction: Der Calcinirraum besteht aus einer Muffel, unter und über welcher das Feuer des aus dem Roste brennenden Brennmaterials herumspielt, um sodann durch eine Oeffnung herabzusinken und die Böden der beiden Pfannen zu heizen. Die Verbrennungsgase werden durch einen Kanal am Fuße des Ofens in den Schornstein, das salzsaure Gas aber aus der Muffel und den beiden Pfannen mittelst irdener Röhren in die Condensationsapparate geleitet. Bei einer Beschickung von 250 Kilogr. Kochsalz mit 260—270 Kilogr. Schwefelsäure von 60° B. in jede Pfanne dauert der Proceß in derselben vier Stunden, das Calciniren eben so lange. In 24 Stunden vollbringt man in beiden Pfannen 5—6 Operationen, indem man abwechselnd in der einen oder der anderen arbeitet. Zu diesem Zwecke ist ein Schieber vorhanden, um die Flamme abwechselnd unter die eine oder die andere Pfanne zu leiten. Da bei den Muffelöfen eine vollkommene Trennung der Verbrennungsgase von der bei der Calcination sich entwickelnden Salzsäure stattfindet, so sind die Muffelöfen den Flammenöfen zur Bereitung des Glaubersalzes weit vorzuziehen.

Der Proceß der Umwandelung des Kochsalzes in Glaubersalz geht auf folgende Weise vor sich:

Kochsalz $Na\,Cl$	$= 60$	geben	Glaubersalz $NaO\,.\ SO_3$	$= 72$
Schwefelsäure $SO_3\,.\ HO$	$= 49$		Salzsäure $Cl\,H$	$= 37$
	109			109

Ist mit der Sodafabrik eine Chlorkalkfabrik verbunden, so mengt man das zur Zersetzung anzuwendende Kochsalz mit Braunstein (MnO_2) und verfährt dann wie gewöhnlich, nur wendet man die doppelte Menge der Schwefelsäure an, es entwickelt sich hierbei keine Salzsäure, sondern Chlorgas:

Kochsalz $NaCl$	$= 60$	geben	Glaubersalz NaO, SO_3	$= 72$
Schwefelsäure $2SO_3, HO$	$= 98$		Manganvitriol MnO, SO_3	$= 76{,}2$
Braunstein MnO_2	$= 43{,}6$		Chlor u. Wasser $Cl + 2HO$	$= 53{,}4$
	201,6			201,6

Die Schwefelsäure des zurückbleibenden Manganvitriols kann durch Glühen der Masse mit einer neuen Menge Kochsalz verwerthet werden.

§. 119.

Beseitigung der Salzsäuredämpfe. Die Bereitung des Glaubersalzes behufs der Sodafabrikation ist für die Orte, wo sie ausgeübt wird, eine Quelle von Unbequemlichkeiten und nachtheiligen Einflüssen auf die Gesundheit. Denn die bei derselben sich entwickelnden Salzsäuredämpfe verbreiten sich weit in der Atmosphäre, senken sich, zu wässeriger Salzsäure verdichtet, als Nebel nieder, tödten die Vegetation der Umgebung und fallen den Nachbarn beschwerlich. Unter den vielfachen Vorschlägen zur Beseitigung der Salzsäuredämpfe seien folgende erwähnt. Nach dem von Gebr. Tissier vorgeschlagenen Verfahren, wird zwischen dem Hauptkanale, durch welchen die Säuredämpfe ziehen, und dem Schornsteine der Fabrik eine Art Kalkofen angebracht, in welchen einerseits in Folge des Zuges des Schornsteines die sauren Dämpfe strömen, andererseits die Flamme in einen an den Kalkofen angebauten Ofen zieht, um den in dem Ofen befindlichen Kalk so weit zu erhitzen, daß er die sauren Dämpfe schnell und vollständig absorbirt. Dieses Verfahren ist natürlich nur für Fabriken geeignet, in welchen Kreide oder Kalkstein wohlfeil erlangt werden können. Nach dem Vorschlage von Atkinson strömen die Salzsäuredämpfe aus dem Sulfatofen durch einen Kanal in einen cylindrischen Behälter, welcher einem Ventilator als Gehäuse dient. Durch die Bewegung des Ventilators werden die Gase an der anderen Seite wieder aus dem Behälter herausgetrieben und durch einen Kanal in den unteren Theil eines Kastens geführt, welcher Wasser enthält. Die Dämpfe steigen, durch eine Brause vertheilt, in dem Wasser in die Höhe, wobei das Salzsäuregas zum größten Theile absorbirt wird, und gelangen aus dem oberen Theile des Kastens in den Schornstein, welcher Koks enthält, über welche ununterbrochen Wasser träufelt. Hier wird der Rest der Salzsäure entzogen. Kuhlmann läßt die sauren Dämpfe durch kohlensauren Baryt

(Witherit) absorbiren, der zum Theil in Waschflaschen sich befindet; die daselbst nicht absorbirten Gase gelangen durch einen Kanal in einen mechanischen Waschapparat, in welchem sich mit Hülfe von Rührvorrichtungen kohlensaurer Baryt suspendirt befindet, wodurch den Gasen, ehe sie in den Schornstein münden, die letzten Spuren von Salzsäure entzogen werden.

Zur vollständigeren Condensation der Salzsäuredämpfe eignen sich als Sulfatöfen Muffelöfen besser als Flammenöfen. Nach angestellten Versuchen condensirten sich aus 100 Theilen Kochsalz bei einem Ofen älterer Construction 65, bei einem Muffelofen aber 92 Theile Salzsäure von der im Handel üblichen Stärke. Welche Verluste an salzsaurem Gase durch mangelhafte Condensation stattfinden, mag folgendes Beispiel zeigen: Die chemische Fabrik zu Nisle gewann im Jahre 1854 aus 43,818 Ctr. Kochsalz (welches 85,28 Proc. Chlornatrium enthielt) 32,674 Ctr. käufliche Salzsäure, mithin 74,5 Proc. vom Gewicht des angewendeten Kochsalzes. Diese 74,5 Proc. Salzsäure entsprechen 23,18 Proc. salzsaurem Gase. Da 100 Theile Kochsalz im Durchschnitte 109 Theile Glaubersalz gaben, so sind 52,99 Proc. salzsaures Gas erzeugt worden. Die Verdichtungsflaschen lieferten 23,18 Proc. salzsaures Gas, der Condensator 6,91 Proc., zusammen 30,09 Proc. salzsaures Gas. Es gingen demnach 22,90 Proc. reine Salzsäure oder im Jahre 1854 gegen 30,000 Ctr. käufliche Salzsäure verloren.

§. 120.

B. Die Umwandlung des schwefelsauren Natrons (Sulfat, Glaubersalz) in rohes kohlensaures Natron (Soda) geschieht durch kohlensauren Kalk und Kohle in folgenden Mischungsverhältnissen:

	Verfahren Leblanc's.	Heutiges Verfahren.
Glaubersalz	200	200
Kohlensaurer Kalk	200	210
Kohle	100	106

Der Vorgang bei der Umwandelung läßt sich nach Dumas durch folgendes Schema verdeutlichen:

Glaubersalz $2 NaO, SO_3 = 144$	geben	Kohlens. Natron $2 NaO, CO_2 = 108$
Kohlens. Kalk $3 CaO, CO_2 = 150$		Calciumoxysulfur. $2CaO, CaS = 100$
Kohle $9 C = 54$		Kohlenoxydgas $10 CO = 140$
348		348

a) Die Kohle verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs des Glaubersalzes und bewirkt dadurch die Bildung von Schwefelnatrium und Kohlenoxydgas:

Glaubersalz NaO, SO_3 Kohle 4 C	geben	Schwefelnatrium NaS Kohlenoxyd 4 CO

b) Das auf diese Weise entstandene Schwefelnatrium wird durch den kohlensauren Kalk unter Bildung von kohlensaurem Natron und Calciumoxysulfuret unter Entweichung eines Theiles der Kohlensäure zersetzt:

Schwefelnatrium 2 NaS Kohlensaurer Kalk 3 CaO, CO_2	geben	Kohlens. Natron 2 NaO, CO_2 Calciumoxysulfuret CaO, 2 CaS Kohlensäure CO_2

Nach Unger verliert, nachdem sich das Schwefelnatrium gebildet hat, der kohlensaure Kalk die Kohlensäure und es bleibt ein Gemenge zurück von Aetzkalk, Schwefelnatrium und Kohle, welches sich zu Calciumoxysulfuret und Aetznatron umsetzt, welches letztere durch Aufnahme der durch Verbrennung von Kohle entstandenen Kohlensäure in kohlensaures Natron übergeht.

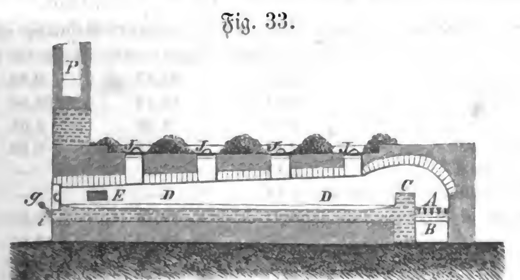
Nach Unger geht die Sodabildung auf folgende Weise vor sich:

Glaubersalz 3 NaO, SO_3	= 213	geben	Calciumoxysulf. CaO, 3 CaS	= 136
Kohlens. Kalk 4 CaO, CO_2	= 200		Natron 3 NaO	= 93
Kohle 19 C	= 114		Kohlenoxyd 20 CO	= 280
			Kohle 3 C	= 18
	527			527

Diese drei Aequivalente Kohlenstoff würden durch Verbrennung in Kohlensäure übergehen und das Natron in kohlensaures Natron überführen.

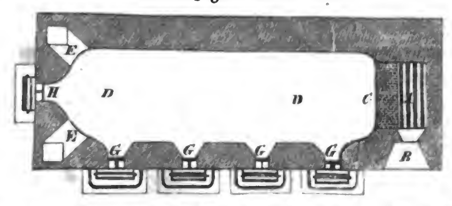
Man wendet den kohlensauren Kalk als Kreide oder als Kalkstein an, welcher letztere möglichst frei sein muß von Thonerdesilicaten. Kalk und Kohle (Abfälle von Kohlen, Steinkohlengrus) wendet man fein gepulvert, das Glaubersalz wegen seiner Leichtschmelzbarkeit in groben Stücken an. Das Gemenge wird nun in einen Flammenofen (Fig. 33 und 34) eingetragen

Fig. 33.



und möglichst gleichförmig ausgebreitet. A ist der Rost, B der Aschenfall, C die Feuerbrücke, D der Calcinirraum, J, J, J die Oeffnungen zum Ein-

Fig. 34.



tragen der Beschickung, G, G die Arbeitsthüren, E der Fuchs für die abziehenden Verbrennungsgase. Im Anfang führt der Luftzug einen Theil der Masse mit sich fort, weshalb der Ofen fest geschlossen gehalten wird; bald darauf fängt das Gemenge an zu schmelzen, bäckt zusammen und ballt sich. Die Masse wird mit eisernen Krücken durchgearbeitet. Sobald die Masse schmilzt und breiartig wird, entwickelt sie Kohlenoxydgas in reichlicher Menge, das aus dem Brei in Gestalt kleiner Flämmchen emporsteigt. Nach und nach steigert sich die Gasentwickelung dergestalt, daß die ganze Masse zu kochen scheint. Sobald die Kohlenoxydbildung nachläßt, wird die Masse in eiserne flache Kästen gekrückt, in denen sie erkaltet. Wollte man länger warten, so würde ein großer Verlust an Soda durch Reduction derselben zu Natrium, das in Dampfgestalt entweicht, eintreten; ferner würde das Ofenmaterial durch die Soda heftig angegriffen werden, zuletzt auch, wenn man das gänzliche Aufhören der Kohlenoxydgasentwickelung abwarten wollte, eine nicht mehr poröse Masse erhalten werden, die dem Auslaugungsprocesse große Schwierigkeiten in den Weg legen würde.

Sobald der Ofen geleert ist, beschickt man ihn von Neuem und fährt so Tag und Nacht ununterbrochen fort, so lange der Ofen aushält.

Bei der Analyse von roher Soda wurden folgende Resultate erhalten:

	Brown (1848)	Unger (1848)	Richardson (1845)
Kohlensaures Natron	35,64	23,57	9,89
Natronhydrat	0,61	11,12	25,64
Schwefelsaures Natron	1,16	1,99	3,64
Chlornatrium	1,91	2,54	0,60
Natronaluminat	2,35	—	—
Calciumoxysulfuret [1]) (CaO, 3 CaS)	1,13	—	—
Kohlensaurer Kalk	29,17	34,76	35,57
Aetzkalk	6,30	12,90	15,67

[1]) Dem Calciumoxysulfuret gab Dumas die Formel CaO, 2 CaS, Unger und Brown nahmen dagegen die Verbindung CaO, 3 CaS (analog dem von H. Rose dargestellten BaO, 3 BaS) in der rohen Soda an.

	Brown (1848)	Unger (1848)	Richardson (1845)
Schwefeleisen	4,92	2,45	1,22
Kieselsaure Magnesia	3,74	4,74	0,88
Wasser	0,70	2,10	2,17
Ultramarin	0,29	—	—
Kohle	8,00	1,59	4,28
Sand	4,28	2,02	0,44
	100,20	99,78	100,00

Bei einer im Jahre 1852 von Unger ausgeführten Analyse von roher Soda aus Ringkuhl bei Cassel fanden sich

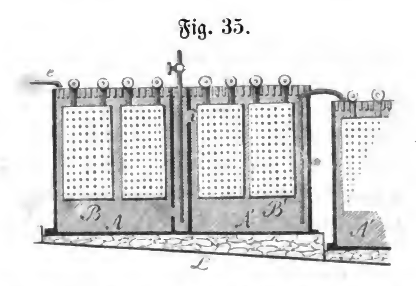
Kohlensaures Natron	37,8
Chlornatrium	0,4
Calciumoxysulfuret (CaO, 2 CaS)	40,0
Kalk	8,5
Magnesia	0,8
Natron	1,6
Kieselerde	5,0
Thonerde	1,2
Schwefeleisen	1,2
Braunkohle	2,6

Die rohe Soda (soude brute) wird entweder der Raffination übergeben oder ohne Weiteres zur Fabrikation von Bouteillenglas, in der Seifensiederei und Bleicherei verwendet.

§. 121.

C. Die Reinigung der rohen Soda. Die rohe Soda erscheint als halbverschlackte Asche und bildet eine graue, mit Kohlenstückchen gemengte mehr oder minder feste Masse. Zuerst ist es nothwendig, aus der rohen Soda alle löslichen Theile auszuziehen und auf diese Weise die unlöslichen Bestandtheile derselben (Calciumoxysulfuret, kohlensauren Kalk, Kohle, Thon und Sand) zu trennen. Um das Auslaugen zu erleichtern, wird die Masse zuerst mit dem Hammer in Stücke zerschlagen, letztere sodann mit Wasser angefeuchtet, wodurch sie zu zerfallen beginnen; darauf werden sie unter verticalen Mühlsteinen oder zwischen cannellirten Walzen aus hartem Gußeisen zermahlen. In einigen Fabriken lockert man die rohe Soda, so wie sie den Ofen verläßt, mit heißen Wasserdämpfen auf; die so behandelte Soda zerfällt dann von selbst. Das Auslaugen geschieht mit warmem Wasser. Um mit der geringsten Menge Wasser eine Erschöpfung der auszulaugenden Masse zu bewirken, bringt man die anfangs schwache Lauge wiederholt auf frische Mengen der auszulaugenden Masse. Die zum Auslaugen angewendeten Gefäße A, A (Fig. 35) sind von Eisen und durch eingesetzte Doppelwände

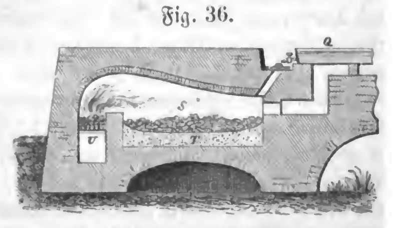
Fig. 35.



in zwei Theile getheilt; in diese Gefäße hängt man in blecherne durchlöcherte Kästen B, B die rohe Soda. Diese Auslaugegefäße sind terrassenähnlich neben einander aufgestellt, so daß die aus dem ersten Gefäß abfließende Lauge nach einander durch sämmtliche Bottiche fließt. Indem nun das erste Gefäß mit warmem Wasser angefüllt wird, während bei e fortwährend Wasser zufließt, strömt die Lösung in die folgenden Bottiche, so daß man endlich eine gesättigte Lösung erhält. Um die Auflösung zu befördern, wird die Temperatur der Flüssigkeit mittelst eines in die Auslaugebottiche eintretenden Dampfrohrs auf 35—40° erhalten. Wesentlich wird der Auslaugeproceß dadurch beschleunigt, daß die auszulaugende rohe Soda im oberen Theile der Flüssigkeit hängt, die sich um die Soda herum bildende gesättigte und schwere Lösung sinkt zu Boden und macht neuer Flüssigkeit Platz.

Die Lauge von 28—30° B. wird in Bleipfannen oder auch in einem Flammenofen (Fig. 36) zur Trockne gebracht. Man stampft zuerst auf der

Fig. 36.



Ofensohle eine dicke Lage von Sodasalz T fest, damit die einzudampfende Lauge nicht mit den Backsteinen in Berührung komme. Sobald der Ofen durch die auf dem Roste U brennenden Koks dunkle Rothglühhitze angenommen hat, läßt man die Lauge aus der Pfanne Q in den Ofen fließen. Sobald die Flüssigkeit das heiße Sodasalz berührt, beginnt heftiges Sieden, die

Masse steigt und fällt und läßt sich leicht zur Trockne bringen. Durch Umrühren mit eisernen Krücken erhält man das Salz pulverig. Sobald eine genügende Menge von Salz erhalten worden ist, hemmt man das Nachfließen der Lauge und zieht das trockne Salz aus dem Ofen.

Um die Sodalaugen zu entschwefeln, hat Attwood[1]) den Zusatz von Eisen- und Mangansalzen zur Lauge vorgeschlagen, wodurch der Schwefel zum größten Theil als unlösliches Schwefeleisen oder Schwefelmangan abgeschieden werde. Habich[2]) empfiehlt zu dem nämlichen Zwecke die Anwendung von gepulvertem Spatheisenstein. Dabei kommt es wesentlich darauf an, die Laugen möglichst frisch damit zusammenzubringen, weil bereits entstandenes unterschwefligsaures Natron unzersetzt bleibt.

Brown erhielt bei der Analyse von Sodasalz, durch Abdampfen der rohen Lauge erhalten:

	I.	II.
Kohlensaures Natron	68,907	65,313
Natronhydrat	14,433	16,072
Schwefelsaures Natron	7,018	7,812
Schwefligsaures Natron	2,231	2,134
Unterschwefligsaures Natron	Spur	Spur
Schwefelnatrium	1,314	1,542
Chlornatrium	3,972	3,862
Natronaluminat	1,016	1,232
Kieselsaures Natron	1,030	0,800
Unlösliche Substanz	0,814	0,974
	100,000	100,000

Dieses Salz wird dann in einem Flammenofen (*carbonating furnace*) stark erhitzt, durch diesen Proceß wird das Schwefelnatrium in schwefelsaures Natron und ein Theil des Hydrates in kohlensaures Natron umgewandelt. Das Salz ist, so wie es aus dem Ofen kommt, zum Verkaufe fertig. In New-Castle und einigen anderen Orten wird es aufgelöst und nachher mit Kohlensäure behandelt; das so dargestellte Salz enthält weniger Aetznatron.

Die aus dem Sodasalz durch Behandeln in dem Flammenofen erhaltene Soda enthält ungefähr 48 — 53 Procent verwerthbares Natron mit Kohlensäure und Wasser verbunden; es gab bei der Analyse:

	I.	II.	III.
Kohlensaures Natron	71,614	70,461	62,13
Natronhydrat	11,231	13,132	17,20

1) Attwood (1834), Dingl. polytechn. Journ. LVI. p. 126.
2) Habich (1856), Dingl. polytechn. Journ. CXL. p. 370.

	I.	II.	III.
Schwefelsaures Natron	10,202	9,149	8,66
Chlornatrium	3,051	4,279	3,41
Schwefligsaures Natron	1,117	1,136	0,35
Natronaluminat	0,923	0,734	1,11
Kieselsaures Natron	1,042	0,986	2,56
Sand	0,316	0,464	0,62
Wasser	—	—	3,96

I und II englische Sodasorten (*soda-ash*), analysirt von Brown, III deutsches Sodasalz, analysirt von Unger.

§. 122.

Ein weit reineres Product erhält man, wenn man die Rohlauge nicht bis zur Trockne, sondern nur bis zu einem gewissen Concentrationspunkte abdampft, wobei, ähnlich dem Soggen der Kochsalzbereitung, kleine Krystalle von kohlensaurem Natron ($NaO, CO_2 + HO$) niederfallen, welche herausgeschöpft und nach dem Abtropfenlassen getrocknet werden. Aetznatron, Schwefelnatrium und der größte Theil der übrigen Salze bleibt in der Mutterlauge. Die so erhaltene Soda heißt gereinigte wasserfreie Soda. Die Mutterlauge wird, mit Sägespänen oder Steinkohlengrus gemengt, in einem Flammenofen geglüht, wobei Aetznatron und auch zum Theil Schwefelnatrium in kohlensaures Salz übergehen. Diese Soda ist natürlich sehr unrein.

Auch das Sodasalz und die Sodaasche der Fabriken wird in Flammenöfen einem oxydirenden Kohlungsprocesse unterworfen; dadurch werden die letzten Spuren von Schwefel oxydirt und fast alles Natronhydrat in kohlensaures Natron verwandelt. Aus der so erhaltenen Soda (calcinirte Soda) stellt man das krystallisirte kohlensaure Natron dar. Die calcinirte Soda wird in siedendem Wasser gelöst, bis die Auflösung ein specifisches Gewicht von 1,250 zeigt. Die Lösung wird in große Cisternen gebracht und mit kaltem Wasser bis zu 1,21 specifischem Gewicht gemischt. Hierbei setzt sich eine geringe Menge erdiger Substanzen ab; man setzt etwas Chlorkalk hinzu, wodurch sich noch größere Mengen abscheiden. Nach völligem Absetzen wird die klare Lauge bis zu 1,27 specifischem Gewicht abgedampft, aus der Pfanne wieder in die Cisterne gelassen und aus letzterer in die Krystallisirgefäße gebracht. Die mittlere Zeit zum Krystallisiren ist ungefähr acht Tage. Die Krystallbildung wird durch Einhängen von 2—3 Zoll breiten Zollstäben in die Flüssigkeit sehr befördert. Das auf diese Weise erhaltene kohlensaure Natron gab Brown bei der Analyse:

	I.	II.
Kohlensaures Natron	36,476	36,931
Schwefelsaures Natron	0,943	0,542
Chlornatrium	0,424	0,314
Wasser	62,157	62,213
	100,000	100,000

Es hat die Formel $NaO, CO_2 + 10 Aq.$; die berechnete procentische Zusammensetzung dieses Salzes ist

Kohlensaures Natron	37,500
Wasser	62,500
	100,000

Treibt man das Wasser durch Erhitzen aus, so erhält man eine sehr reine Soda, welche zur Fabrikation von weißem Glase gebraucht wird; sie enthält:

	I.	II.
Kohlensaures Natron	98,120	97,984
Schwefelsaures Natron	1,076	1,124
Chlornatrium	0,742	0,563
	99,938	99,671

§. 123.

Der unlösliche Rückstand, welcher nach dem Auslaugen der rohen Soda zurückbleibt, besteht nach Brown und Unger in 100 Theilen aus:

	Brown.	Unger.
Kohlensaurem Kalk	24,22	19,56
Calciumoxysulfuret	20,36	32,80
Kohle	12,70	2,60
Kieselsaurer Magnesia	5,98	6,91
Sand	5,74	3,09
Eisenoxyd	5,71	3,70
Schwefelsaurem Kalk	4,28	3,69
Unterschwefligsaurem Kalk	Spur	4,12
Kalkhydrat	5,58	11,79
Zweifach-Schwefelcalcium	3,58	4,67
Schwefelcalcium	8,52	3,25
Schwefelnatrium	—	1,78
Kohlensaurem Natron	1,30	—
Wasser	2,10	3,45

Dieser Rückstand, der sich in den Fabriken in außerordentlicher Quantität anhäuft, ist wegen des sich daraus reichlich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases eine Quelle großer Unannehmlichkeiten sowol für den Fabrikanten selbst, als auch für die ganze Umgegend. Zahlreiche Versuche, den Schwefel aus dem Rückstande wieder zu gewinnen, blieben bis jetzt ohne Erfolg. Der Schwefelgehalt beträgt nach obiger Analyse Brown's über 13 Procent.

Daher ist mit vollem Rechte der gänzliche Verlust des Schwefels die schwache Seite des Leblanc'schen Sodagewinnungsprocesses genannt worden.

Nach den Vorschlägen von Gossage und Favre soll man die gleichzeitig mit dem Rückstand in den Sodafabriken sich bildende Salzsäure benutzen, um den Schwefel der Rückstände zu verwerthen. Es werden die Rückstände in Wasser suspendirt und mit der Salzsäure behandelt; es bildet sich Chlorcalcium, während aller Schwefel als Schwefelwasserstoffgas entweicht. Um den in Gestalt von Schwefelwasserstoff entwickelten Schwefel zu benutzen, hat man vorgeschlagen, denselben durch eine gesättigte wässerige Lösung von schwefliger Säure (erhalten durch Verbrennen von Schwefelwasserstoff oder Schwefel, oder durch Rösten von Schwefelkies) zu leiten, wo sofort aller Schwefel (mit Ausnahme eines geringen Antheils, der in Folge der stattfindenden Reaction als Pentathionsäure $S_5 O_5$ auftritt) als Schwefelmilch sich ausscheidet:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Schweflige Säure } SO_2\\ \text{Schwefelwasserstoff } 2\,SH\end{array}\right\}\text{ geben }\left\{\begin{array}{l}\text{Schwefel } 3\,S\\ \text{Wasser } 2\,HO\end{array}\right.$$

Nachdem sich eine hinreichende Menge Schwefel niedergeschlagen hat, trennt man denselben von der Flüssigkeit, worin er suspendirt ist.

Nach einem andern Vorschlage soll man das Schwefelwasserstoffgas verbrennen und dadurch gänzlich in schweflige Säure und Wasser verwandeln, welche erstere zur Fabrikation der englischen Schwefelsäure dient. Ob die große Menge der dem Schwefelwasserstoffgas beigemengten Kohlensäure nicht den Verbrennungsproceß beeinträchtigen wird, ist durch Versuche zu entscheiden. In jedem Falle kann man der Theorie nach nur zwei Drittel des Calciumoxysulfuretes benutzen, da auf je 2 Aequivalente Salzsäure und 2 Aequivalente kohlensaures Natron 1 Aequivalent Calciumoxysulfuret ($CaO, 2\,CaS$) sich bildet, welches zu seiner vollständigen Zersetzung 3 Aequivalente, also mehr Salzsäure erfordert, als durch die Reaction bei der Sodafabrikation sich bildet.

Delanoue schlägt vor, den unlöslichen Rückstand mit Wasser und Schwefel zu kochen; die ganze Masse löst sich auf und in der Flüssigkeit ist Zweifach-Schwefelcalcium enthalten, welches man zur Bereitung von Schwefelwasser, zum Schwefeln des Weinstockes gegen die Traubenkrankheit, zur Gewinnung des Kobalts und Nickels &c. benutzen kann.

§. 124.

Sonstige Verfahren der Darstellung von Soda.

Bei der großen Anzahl von Vorschlägen, welche in neuerer Zeit behufs der Fabrikation von Soda aufgetaucht sind, ist es von Wichtigkeit zu wissen,

welche Vorschläge in dieser Beziehung in älterer Zeit gemacht wurden. Alle diese Vorschläge lassen sich auf drei Principien zurückführen:

1) auf die Gewinnung der Soda aus salpetersaurem Natron;
2) auf deren Gewinnung aus schwefelsaurem Natron;
3) auf die Darstellung der Soda direct aus Kochsalz.

Die Darstellung der Soda aus salpetersaurem Natron durch Verpuffen desselben mit Kohle wurde schon im Anfang des achtzehnten Jahrhunderts von Duhamel und später von Marggraf angewendet, jedoch nur, um kleinere Mengen von Soda zu erhalten. Zur Fabrikation im Großen wurde diese Methode nie benutzt. Zur Darstellung von Aetznatron ist in neuerer Zeit vorgeschlagen worden, schmelzendes salpetersaures Natron durch metallisches Kupfer zu zersetzen und das Aetznatron von dem Kupferoxyd durch Auslaugen mit Wasser zu trennen. Daß sich mit der Fabrikation von Kalisalpeter aus dem Chilisalpeter durch Zersetzen desselben mit Potasche die Darstellung von kohlensaurem Natron verbinden läßt, wurde bereits Bd. II. p. 56 erörtert.

Im Jahre 1737 schlug Duhamel vor, schwefelsaures Natron durch Glühen mit Kohle zu Schwefelnatrium zu reduciren, letzteres durch Digestion mit Essigsäure in essigsaures Natron überzuführen und dasselbe durch Glühen in kohlensaures Natron zu verwandeln:

Essigsaures Natron $2\,C_4\,H_3\,NaO_4$ giebt { Kohlensaures Natron $2\,NaO, CO_2$; Aceton $C_6\,H_6\,O_2$ }

An diesen Vorschlag reiht sich der von Kirwan (1789) und der von Lampadius (1829) an, nach welchem man holzessigsaures Bleioxyd durch schwefelsaures Natron zersetzen und das essigsaure Natron durch Glühen in einem Flammenofen in kohlensaures Natron überführen soll.

Mollerat (1806) und vor ihm Crell (1778) zersetzen essigsauren Kalk durch schwefelsaures Natron und verfahren übrigens wie Duhamel.

§. 125.

Im Jahre 1778 schlug der Benedictiner Malherbe vor, Soda aus schwefelsaurem Natron, Eisen und Kohle zu bereiten. Man wendete dieses Verfahren schon vor der Revolution in Javelle bei Paris an. Alban stellte Versuche damit in Gegenwart der Commissäre des Wohlfahrtsausschusses an; er nahm

100	Kilogr.	calcinirtes Glaubersalz,
20	„	Kohlenpulver,
11	„	glühende Holzkohlen,
33	„	Abfälle von Eisenblech.

Zuerst wurde das Glaubersalz durch Glühen mit Kohle zu Schwefelnatrium reducirt. Nachdem dasselbe in Fluß gekommen, fügte man 20 Kilogramm Eisen hinzu. Die Masse blähte sich bald auf, kochte und das Eisen war aufgelöst. Darauf gab man 8 Kilogramm glühende Kohle hinzu, welche Schwefelwasserstoffentwickelung bewirkte. Später wurde noch der Rest des Eisens und die glühende Kohle zugesetzt. Nachdem die Masse ruhig floß und die Schwefelwasserstoffentwickelung bald aufgehört hatte, entfernte man sie aus dem Ofen. Sie wog 107 Kilogramm und bestand aus wasserfreiem Aetznatron und Schwefeleisen. An der Luft zerfiel sie unter Wärmeentwickelung und überzog sich mit Eisenoxydhydrat. Wurde sie mit Wasser behandelt, so gab sie so viel Natron, daß man 100 Kilogramm kohlensaures Natron daraus darstellen konnte [1]).

Das in neuerer Zeit (1856) von Kopp beschriebene Verfahren der Sodafabrikation ist offenbar eine Modification des vorstehenden Verfahrens. Man mischt

125 Kilogr. calcinirtes Glaubersalz,
80 „ Eisenoxyd,
55 „ Kohle

und schmilzt die Masse in einem gewöhnlichen Sodaschmelzofen:

$$\left.\begin{array}{l}2\,Fe_2O_3\\3\,NaO,SO_3\\16\,C\end{array}\right\}\text{geben beim Glühen}\left\{\begin{array}{l}Fe_4Na_3S_3\\14\,CO\\2\,CO_2\end{array}\right.$$

Die rohe eisenhaltige Soda absorbirt an der Luft außer Wasser Sauerstoff und Kohlensäure und verwandelt sich in kohlensaures Natron und einen unlöslichen Rückstand von natriumhaltigem Schwefeleisen $Fe_4Na_3S_3$:

$$\left.\begin{array}{l}Fe_4Na_3S_3\\2\,O\\2\,CO_2\end{array}\right\}\text{geben}\left\{\begin{array}{l}2\,NaO,CO_2\\F_4S_2+NaS\end{array}\right.$$

Das Auslaugen wird mit Wasser von 30—40° vorgenommen. Ist die Lufttemperatur nicht zu hoch, so liefern die starken Lösungen im Allgemeinen ohne vorheriges Concentriren nach 24—48 Stunden eine reichliche und schöne Krystallisation von großen farblosen Sodakrystallen. Der unlösliche Rückstand wird getrocknet und geröstet; die dabei sich entwickelnde schweflige Säure wird in den Bleikammern sofort wieder in Schwefelsäure übergeführt, welche wieder zur Umwandelung von Kochsalz in Glaubersalz dient, so daß also derselbe Schwefel immer wieder benutzt wird:

---

[1]) Siemens stellte 1829 Soda fabrikmäßig nach einem ähnlichen Verfahren dar (Journal für techn. u. ökonom. Chemie Bd. V. p. 424).

$$\left.\begin{matrix} Fe_4\ Na\ S_3 \\ 14\ O \end{matrix}\right\}\ \text{geben}\ \left\{\begin{matrix} 2\ Fe_2\ O_3 \\ NaO,\ SO_3 \\ 2\ SO_2 \end{matrix}\right.$$

Aus dem Röstrückstande wird das schwefelsaure Natron durch Auslaugen entfernt. Es ist nicht zu läugnen, daß das Kopp'sche Verfahren vor der Methode von Leblanc große Vorzüge darbietet. In der Sodafabrik von Blyth und Benson in Church bei Manchester werden jährlich mehrere Tausend Tonnen Soda nach diesem neuen Verfahren producirt.

Da kohlensaures Eisenoxydul und Schwefelnatrium sich gegenseitig zersetzen und kohlensaures Natron und Schwefeleisen bilden, so meint Habich (1856), daß in Gegenden, wo reiner Spatheisenstein in genügender Menge neben wohlfeilen Brennstoffen zu haben ist, eine Zersetzung des aus Glaubersalz erhaltenen Schwefelnatriums durch Spatheisenstein zur Grundlage der Sodafabrikation gemacht werden könne.

§. 126.

Die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch kohlensauren Baryt behufs der Sodafabrikation ist im Jahre 1828 von Kölreuter (Director der Sodafabrik zu Villingen am Schwarzwalde) vorgeschlagen worden; durch Fällen von Chlorbarium mit kohlensaurem Ammoniak erhaltener kohlensaurer Baryt wird nach dem Auswaschen noch in Breiform in eine Auflösung von Glaubersalz gebracht und mit dieser eine Stunde lang unter öfterem Umrühren digerirt. Nach dieser Zeit ist aller Baryt als schwefelsaurer Baryt vorhanden, während die überstehende Flüssigkeit kohlensaures Natron enthält. Die abgegossene klare Lösung wird eingedampft. Der erhaltene schwefelsaure Baryt wird entweder als Permanentweiß verwerthet oder zu Schwefelbarium reducirt und letzteres in Chlorbarium und kohlensauren Baryt verwandelt. Obgleich diese Methode anscheinend sehr vortheilhaft ist, da der schwefelsaure Baryt, dessen Wichtigkeit in der Industrie von Jahr zu Jahr sich steigert, hierbei als Nebenproduct gewonnen wird, so steht ihrer Ausübung im Großen doch der Umstand entgegen, daß die Zersetzung des schwefelsauren Natrons selbst beim größten Ueberschusse des kohlensauren Baryts und anhaltendem Sieden nicht vollständig erfolgt. Das von C. Lennig (1851) vorgeschlagene Verfahren der Sodafabrikation stimmt im Wesentlichen mit der Kölreuter'schen Methode überein.

Beachtung verdient die Beobachtung Wagner's, daß eine Lösung von zweifach kohlensaurem Baryt durch schwefelsaures Natron mit Leichtigkeit und vollständig zersetzt wird. Das sich hierbei bildende zweifach kohlensaure

Natron liefert beim Glühen diejenige Kohlensäure, welche eine neue Menge kohlensauren Baryt in zweifach kohlensauren Baryt überführt.

§. 127.

Christian Philipp Prückner, Fabrikant zu Hof, und später Persoz wendeten das Kupferoxydul an, um aus dem Schwefelnatrium Aetznatron zu bilden, welches sodann in kohlensaures Natron übergeführt wird. Obgleich auch Kupferoxyd und kohlensaures Kupferoxydhydrat zur Entschwefelung des Schwefelnatriums Anwendung finden könnten, so ist doch das Kupferoxydul zu diesem Zwecke vorzuziehen, weil sich sonst zu viel unterschwefelsaures und unterschwefligsaures Natron bilden würden. Das Schwefelkupfer wird auf folgende Weise wieder nutzbar gemacht: Man röstet es und erhält dabei schweflige Säure und Kupferoxyd. Erstere wird in Ammoniak geleitet und das schwefligsaure Ammoniak der Luft ausgesetzt, bis es in schwefelsaures Ammoniak übergegangen ist, welches zur Umwandelung von Kochsalz in Glaubersalz dient. Das Kupferoxyd wird durch schwaches Glühen mit Kohlenpulver wieder zu Kupferoxydul reducirt.

Man hat ferner wiederholt den Vorschlag gemacht, Schwefelnatrium durch Behandeln mit Kohlensäuregas in zweifach kohlensaures Natron und letzteres durch Glühen in gewöhnliche Soda zu verwandeln. Der ausgetriebene Schwefelwasserstoff soll zur Fabrikation von Schwefelsäure benutzt werden. Wollte man nur den dritten Theil des Schwefelwasserstoffs verbrennen und die erzeugte schweflige Säure nebst den anderen zwei Drittheilen Schwefelwasserstoffgas in eine feuchte Kammer leiten, so würde man fast allen Schwefel wieder erhalten können. Das 1854 von Böhringer und Klemm bekannt gegebene Verfahren kommt im Wesentlichen darauf hinaus, daß man das Schwefelnatrium durch doppelt kohlensaures Natron zersetzt und den entweichenden Schwefelwasserstoff zu Schwefel oder schwefliger Säure umwandelt.

Nach Greenshields (1853) soll man ein Gemenge von Schwefelcalcium, durch Reduction von Gyps erhalten, mit Kochsalz und Kokspulver glühen, bis alles Chlor ausgetrieben ist, die Masse nach dem Erkalten auslaugen und den Abdampfungsrückstand der Auslaugeflüssigkeiten (Schwefelnatrium), mit Kohlenpulver und kohlensaurem Kalk gemengt, im Flammenofen erhitzen; aus dieser Masse soll dann die Soda mit Wasser ausgezogen und das Unlösliche wieder beim Zersetzen des Kochsalzes benutzt werden. Es ist nicht recht begreiflich, auf welche Weise hierbei das Chlorcalcium sein Chlor verliert.

§. 128.

Unter den Vorschlägen, das zur Sodafabrikation nöthige Glaubersalz aus Kochsalz ohne Schwefelsäure darzustellen, seien folgende erwähnt: Im Jahre 1793 schlug Athenas vor, Kochsalz durch Mengen mit Eisenvitriol und Glühen des Gemenges in schwefelsaures Natron überzuführen:

$$\left.\begin{array}{l} Cl\,Na \\ 2\,FeO,\,SO_3 \\ HO \end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{l} NaO,\,SO_3 \\ Fe_2\,O_3 \\ SO_2,\,Cl\,H \end{array}\right.$$

Einfacher und billiger ist das Verfahren von Thomas, Dellisse und Boucard (1849), nach welchem Kochsalz mittelst Schwefelkies in Glaubersalz verwandelt wird. Man destillirt $^2/_3$ vom Schwefel des Schwefelkieses ab und überläßt den Rückstand der Verwitterung. Durch Auslaugen der verwitterten Masse gewinnt man daraus eine Lösung von Eisenvitriol von 23° B., welche in gemauerten Behältern bei Frostkälte mit einer Lösung von Kochsalz von 25° B. gemischt wird. Das herauskrystallisirte rohe Glaubersalz wird in $^1/_3$ Wasser gelöst, bei 32° mit Hülfe von 1 bis 2 Procent Kalkmilch vom Eisen befreit, filtrirt und eingedampft. Die Urheber des Verfahrens berechnen eine Ersparniß von $^4/_5$ der Gestehungskosten des aus Schwefelsäure und Kochsalz fabricirten Glaubersalzes.

In Fahlun in Schweden stellt man seit längerer Zeit das Glaubersalz auf dieselbe Weise dar, nur daß man die beiden Lösungen zur Trockne verdampft, den Rückstand glüht und auslaugt. Auch die Eisenvitriolmutterlaugen lassen sich auf gleiche Weise verwenden. Auf jeden Fall verdient diese Gewinnungsart des Glaubersalzes alle Beachtung und würde vielleicht in manchem Alaun- und Vitriolwerke mit Vortheil anzuwenden sein.

Die aus den ältesten Zeiten stammende Beobachtung, daß ein Gemenge von Kochsalz und wasserfreiem Eisenvitriol beim Glühen unter Bildung von Glaubersalz Chlor entwickelt (vergl. die Goldscheidung durch Cementation Bd. I. p. 183), benutzte Longmaid (1851) zur Herstellung von Glaubersalz und Chlorkalk. Er röstet zu diesem Zwecke Schwefelkies oder kiesige Kupfererze (Kupferkies und Buntkupfererz) mit Kochsalz, indem er durch gebrannten Kalk getrocknete Luft zuführt. Das sich entwickelnde Chlorgas dient zur Chlorkalkbereitung. Das Röstgut wird ausgelaugt. Nachdem das Kupfer durch Eisen niedergeschlagen, behandelt man die Lauge auf Eisenvitriol und Glaubersalz. Ein ganz ähnliches Verfahren ist von Maumené beschrieben worden. Das Verfahren der Glaubersalzdarstellung mit Hülfe von Kiesen verdient die größte Aufmerksamkeit, da es zu einer

Benutzung in Gegenden, wo Schwefelsäure, Braunstein ꝛc. nicht wohlfeil und leicht zu haben sind, sich vortheilhaft erweisen wird.

Das von De Luna (1855) vorgeschlagene Verfahren besteht darin, 2 Theile krystallisirte schwefelsaure Magnesia, die sich an mehreren Orten Spaniens in großer Menge findet, und 1 Theil Kochsalz bis zum Dunkelrothglühen zu erhitzen, wobei Salzsäure entweicht und ein Gemenge von Magnesia und Glaubersalz zurückbleibt. Die kleine Menge unzersetzter schwefelsaurer Magnesia, die der Glaubersalzlösung beigemischt ist, entfernt man durch Kalkmilch. Es sollen in Spanien schon große Mengen von Glaubersalz auf diese Weise dargestellt in den Handel gekommen sein.

Es ist auch vorgeschlagen worden, eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit Kochsalz zu kochen und das entstandene Glaubersalz von dem Chlormagnesium durch Krystallisation zu trennen. Dieser Vorschlag ist jedoch nicht praktisch, indem Kochsalz und Bittersalz weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Siedehitze sich zersetzen. Eine Umbildung findet nur bei einem bestimmten Concentrationszustande der Mischung und bei einem bestimmten und niedrigen Temperaturgrade und immer nur sehr partiell statt. Wie wäre es sonst möglich, Bittersalz fabrikmäßig aus dem Chlormagnesium der Mutterlaugen der Salinen und Glaubersalz darzustellen?

Um die lästigen Salzsäuredämpfe bei der Bereitung des Glaubersalzes auf dem gewöhnlichen Wege mittelst Kochsalz und Schwefelsäure zu umgehen, hat man gerathen, das Kochsalz in Wasser zu lösen, zu der Lösung Schwefelsäure und Zink zu setzen und das Glaubersalz von dem Chlorzink durch Krystallisation zu trennen. Diese Methode würde vortheilhafter werden, wenn man direct Zinkvitriollösung, durch Auslaugen von gerösteter Zinkblende erhalten, mit gesättigter Kochsalzlösung vermischte oder besser Zinkblende einer chlorirenden Röstung unterwürfe und das Röstgut mit Wasser auszöge.

Margueritte (1855) glüht ein Gemenge von Kochsalz und schwefelsaurem Bleioxyd. Es bilden sich Glaubersalz und Chlorblei, letzteres verflüchtigt sich, wird aufgefangen und durch Gyps oder schwefelsaure Magnesia in schwefelsaures Bleioxyd zurückgeführt, das zur Umwandelung neuer Mengen von Kochsalz dient.

§. 129.

Eine directe Ueberführung des Kochsalzes in kohlensaures Natron oder Soda ist auf manchfache Weise versucht worden, ohne daß das Problem in genügender Weise gelöst worden wäre. Man muß indessen zu-

geben, daß in dieser Richtung noch viel zu leisten möglich ist. Die beachtenswertheren Vorschläge sind folgende: Scheele machte aus einem Gemenge von gelöschtem Kalk und concentrirter Kochsalzlösung flache Steine, welche er an einem feuchten Orte sich selbst überließ; es bildete sich Chlorcalcium, welches als zerfließliches Salz sich in die poröse Unterlage zog, und Natron, das an der Luft in kohlensaures Natron überging.

Ein darauf gegründetes Verfahren der Sodadarstellung wurde schon vor der Revolution von Guyton und Carny bei Croisic in der unteren Picardie angewendet.

In Gegenden, wo man wohlfeil Kalkmörtelmauern aufführen kann und concentrirte Salzsoole zur Benutzung hat, würde sich in ähnlicher Weise, wie es bei den Salpeterwänden geschieht, ganz bequem eine Sodaplantage anlegen lassen; in dem Verhältniß, als das kohlensaure Natron an der Oberfläche ausblühet, würde es abgekratzt und durch Auflösung gereinigt werden.

Scheele fand ferner, daß Kochsalz durch Bleioxyd zersetzt werde. Diese Entdeckung wurde 1775 bekannt und in England zuerst im Großen angewendet. Kirwan berichtet 1782, daß man nach diesem Verfahren in London Soda bereite und den bleihaltigen Rückstand unter dem Namen Tuners Gelb als gelbe Farbe benutze. Auch in Montpellier stellte man im vorigen Jahrhundert Soda durch Zerlegung des Kochsalzes mit Bleiglätte dar. Die große Menge der zur Zersetzung erforderlichen Bleiglätte macht dieses Verfahren selbst dann ökonomisch unvortheilhaft, wenn Gelegenheit vorhanden ist, das basische Chlorblei als gelbe Farbe oder als Bleiweiß (Pattinson's Weiß Bd. I. p. 407) zu verwerthen.

Mayer in Stettin schlug 1784 vor, Kochsalzlösung direct durch Potaschenlösung zu zersetzen, wo beim Abdampfen zuerst Chlorkalium und dann Soda herauskrystallisire. Die Trennung beider Salze ist durch Krystallisiren nie vollständig zu bewirken.

Zinkoxyd zersetzt eine Kochsalzlösung, doch ist die Zersetzung erst in 6—8 Wochen beendigt; auf 1 Theil Kochsalz sind 6 Theile Zinkoxyd erforderlich.

Bringt man zweifach kohlensaures Ammoniak in concentrirter Lösung mit gesättigter Salzsoole zusammen, oder besser noch, mischt man die Salzsoole mit fein gepulvertem doppelt kohlensaurem Ammoniak und läßt die Mischung nach wiederholtem Umrühren einige Stunden ruhig stehen, so sondert sich das schwer lösliche zweifach kohlensaure Natron als krystallinisches Pulver aus und die darüberstehende Flüssigkeit ist eine wässerige Salmiaklösung. Da das zweifach kohlensaure Natron schon in schwacher Rothglühhitze in einfach kohlensaures Natron übergeht, so hat man darauf ein

Verfahren der Sodafabrikation begründet. So haben Dyar und Hemmings in England eine fabrikmäßige Bereitung der Soda aus Kochsalz und doppelt kohlensaurem Ammoniak ausgeführt; mit welchem ökonomischen Erfolge, ist nicht bekannt. Das neue Verfahren von Schloesing, auf welches derselbe 1855 für England ein Patent erhielt, enthält einige Verbesserungen, obgleich es im Grunde dem vorstehenden Verfahren gleich ist. Schloesing benutzt zur Sodafabrikation eine concentrirte Kochsalzlösung, welche mit Ammoniak gesättigt ist, und Kohlensäuregas:

$$\left.\begin{array}{l} Cl\,Na \\ NH_3\,.\;HO \\ 2\;CO_2 \end{array}\right\}\text{ geben }\left\{\begin{array}{l} NaO,\;HO,\;2\;CO_2 \\ NH_4\;Cl \end{array}\right.$$

Die erste Operation besteht darin, Ammoniak und Kohlensäure auf Kochsalzlösung einwirken zu lassen. Man wendet hierzu an auf 100 Theile Wasser 30—33 Theile Kochsalz, 8½—10 Theile Ammoniak und Kohlensäure im Ueberschuß. Die Absonderung des unlöslich ausgeschiedenen zweifach kohlensauren Natrons von der Flüssigkeit bildet die zweite Operation. Man bewirkt dieselbe mittelst eines Centrifugalapparates. Soll die Soda vollkommen rein werden, so mischt man das Salz im Centrifugalapparate mit einer Lösung von zweifach kohlensaurem Natron. Die dritte Operation, das Calciniren des zweifach kohlensauren Natrons und die dadurch bewirkte Ueberführung in Soda, wird in einem Cylinder aus Eisenblech ausgeführt. Die entweichende Kohlensäure wird aufgefangen. Die vierte und fünfte Operation bezwecken die Wiedergewinnung der Kohlensäure und des Ammoniaks aus der Flüssigkeit, von welcher das Natronbicarbonat durch den Centrifugalapparat getrennt worden ist. Man erhitzt die Flüssigkeit erst für sich in einem Kessel, wobei Kohlensäure und Dämpfe von kohlensaurem Ammoniak entweichen. Diese leitet man durch einen Cylinder, in welchem eine gleichartige kalte Flüssigkeit über Koks herabrinnt. Diese Flüssigkeit absorbirt dabei die Ammoniakdämpfe, läßt aber die Kohlensäure weiter gehen, welche aufgefangen wird. Die Flüssigkeit wird darauf mit Kalkmilch erhitzt, so daß das Ammoniak ausgetrieben wird. Nachdem die Flüssigkeit von Kohlensäure und Ammoniak befreit ist, wird sie durch Absetzenlassen geklärt und dann das noch darin enthaltene Kochsalz durch Abdampfen wieder gewonnen, was die sechste Operation bildet.

Eine Umbildung von Gyps und Kochsalz zu Glaubersalz und Chlorcalcium tritt erst bei einer Temperatur unter dem Gefrierpunkte ein und zwar um so leichter und vollständiger, je tiefer die Temperatur sinkt. Das Glaubersalz sondert sich hierbei in großen Krystallen ab, während Chlorcalcium in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Mutterlaugen auf den Salinen

werden auf diese Weise mit Vortheil zur Bereitung von Glaubersalz angewendet.

Die praktische Ausführbarkeit dieser und ähnlicher Processe ist immer mehr oder weniger von Nebenumständen abhängig, durch welche der finanzielle Erfolg bestimmt wird.

§. 130.

Das Verhalten des Kochsalzes zu andern Körpern in der Schmelzhitze ist öfters auch zur Grundlage von Vorschlägen, die Sodafabrikation betreffend, gemacht worden. Kieselerde und Kochsalz vereinigen sich in der Schmelzhitze nicht mit einander, sondern das geschmolzene Kochsalz bildet die Decke über der Kieselerde, welche sich unverändert am Boden des Gefäßes findet. Eben so wie die Kieselerde verhalten sich auch die Silicate. Läßt man aber zu einem glühenden Gemenge von Kochsalz und Sand Wasserdämpfe treten, so findet Wasserzersetzung statt und es bilden sich kieselsaures Natron und salzsaures Gas. Dieses eigenthümliche Verhalten hat Veranlassung gegeben, darauf (1843) eine Gewinnungsmethode von Soda zu begründen. Man soll 28 Theile Kochsalz und 20 Theile Sand in gußeisernen Cylindern glühen, welche mit einem Zuleitungsrohr für die Wasserdämpfe und mit einem Ableitungsrohr und einer Verdichtungsvorrichtung für die salzsauren Dämpfe versehen sind. Das in den Cylindern zurückbleibende Natronsilicat wird entweder als solches für die Glasfabrikation benutzt, oder auch durch Schwefelsäure in Glaubersalz verwandelt und dieses dann zur Sodafabrikation verwendet. Der Proceß ist indessen kostbar und hat daher bis jetzt keine Anwendung im Großen gefunden.

Nach den Vorschlägen von Tilghmann (1847) soll man Thonerde in Stücken von beiläufig 1/4 Centner in einen glühenden Cylinder von feuerfestem Thon füllen und mit Wasserdampf gemischte Kochsalzdämpfe hindurchleiten. Diese letzteren erhält man durch Einleiten von Wasserdämpfen in eine gußeiserne Retorte, worin Kochsalz in glühendem Flusse erhalten wird. Es entsteht auf der einen Seite Salzsäure, welche in einen Verdichter strömt; auf der anderen Seite bleibt in der Retorte eine Masse zurück, welche Natronaluminat enthält, das man durch Auslaugen gewinnt:

Thonerde Al_2O_3 Kochsalz $3\,Cl\,Na$ Wasser $3\,HO$	geben	Natronaluminat $Al_2O_3,\ 3\,NaO$ Salzsäure $3\,Cl\,H$

Das Natronaluminat wird durch Kohlensäure zersetzt.

Nach einer anderen Angabe Tilghmann's soll ein thönerner Cylinder, mit gleichen Theilen Kochsalz und Gyps gefüllt, rothglühend gemacht

und Wasserdampf darübergeleitet werden. Die entwickelte Salzsäure strömt nach dem Verdichter. Die auflöslichen Salze der Producte werden mit Wasser ausgezogen und daraus das Glaubersalz von dem unzersetzten Kochsalze durch Krystallisation getrennt. Das Glaubersalz wird mit Thonerde gemengt, das Gemenge auf der Sohle eines Flammenofens ausgebreitet und über die glühende Masse ein Strom von Dampf getrieben. Nach geschehener Zersetzung wird die Masse mit Wasser ausgezogen und die Lösung von Natronaluminat durch Kohlensäure zersetzt.

Die von v. Kobell nachgewiesene Zersetzung des Kochsalzes durch Oxalsäure in der Glühhitze, wobei kohlensaures Natron gebildet wird und Kohlenoxyd und Salzsäure entweichen, ist vor der Hand mehr für die Theorie als für die Praxis von großem Interesse:

Kochsalz $2\,NaCl$ } geben { Kohlensaures Natron $2\,NaO, CO_2$
Oxalsäure $C_4\,H_2\,O_8$ } geben { Salzsäure und Kohlenoxyd $2\,ClH + 2\,CO$

Kochsalz und Schwefel wirken beim Schmelzen nicht auf einander ein; in lange anhaltender Glühhitze wird endlich der Schwefel vollständig verflüchtigt. Wird ein Gemenge von Schwefel und Kochsalz in schwacher Glühhitze unter Luftzutritt geröstet, so entweicht der Schwefel als schweflige Säure und das Kochsalz bleibt unverändert zurück.

§. 131.
Eigenschaften des kohlensauren Natrons.

Das krystallisirte kohlensaure Natron löst sich in 2 Theilen kaltem und in 1 Theile siedendem Wasser, schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und verwittert an der Luft schnell unter Verlust seines Krystallwassers. Das wasserfreie Salz schmilzt in der Rothglühhitze. Läßt man eine Auflösung von kohlensaurem Natron bei warmer Witterung krystallisiren, so erhält man nicht verwitternde Krystalle, aus $NaO, CO_2 + 7$ Aq. bestehend. Aus einer concentrirten Lösung, die man bis zu 30° C. erkalten läßt und auf dieser Temperatur erhält, krystallisirt ein Salz mit 17,7 Proc. Wassergehalt heraus, was etwas mehr als einem Aequivalent Krystallwasser entspricht. Wird eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, so scheidet sich das schon §. 122 erwähnte kohlensaure Natron NaO, CO_2, HO als weißes Pulver aus. Das kohlensaure Natron ist in Alkohol unlöslich. Man benutzt es gegenwärtig in der Technik für die meisten Zwecke, für welche ehedem das kohlensaure Kali in Gestalt von Potasche angewendet wurde, so zum Seifesieden, Bleichen, in der Färberei und Zeugdruckerei, zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate, die unreinen Sorten von Soda auch zur Glasfabrikation, obgleich zu diesem Zwecke die Soda zum großen

Theile durch das Glaubersalz ersetzt worden ist. Wegen des großen Krystallwassergehaltes wird gewöhnlich die wasserfreie Soda versendet.

§. 132.
Aetznatronlauge.

Eben so wie die Anwendung der Potasche beruht auch die der Soda in den meisten Fällen auf ihrem Gehalte an Alkali und die Kohlensäure kommt nur insofern in Betracht, als sie der Anwendung der Soda in vielen Fällen hinderlich ist und abgeschieden werden muß. Die Bereitung der Aetznatronlauge[1]) geschieht auf dieselbe Weise wie die der Aetzkalilauge (Bd. II. p. 20). Nach den Untersuchungen von Dalton entspricht

ein spec. Gewicht der Natronlauge	Natronprocenten
2,00	77,8
1,85	63,6
1,72	53,8
1,63	46,6
1,56	41,2
1,50	36,8
1,47	34,0
1,44	31,0
1,40	29,0
1,36	26,0
1,32	23,0
1,29	19,0
1,23	16,0
1,18	13,0
1,12	9,0
1,06	4,7.

Nach Richter entspricht

ein spec. Gewicht der Natronlauge	Natronprocenten
1,38	34,41
1,36	33,08
1,35	32,40
1,34	31,67

[1]) Seit einigen Jahren wird der Kryolith $Al_2 Fl_3$, 3 Na Fl zu sehr billigem Preise unter dem Namen Mineralsoda aus Grönland eingeführt. Dieses Mineral verdient seines großen Natriumgehaltes (33 Procent) und seiner leichten Zersetzbarkeit wegen alle Beachtung.

ein spec. Gewicht der Natronlauge	Natronprocenten
1,32	29,96
1,30	28,16
1,28	26,33
1,26	24,47
1,24	22,58
1,22	20,66
1,20	18,71
1,18	16,73
1,16	14,73
1,14	12,81

§. 133.
Sodametrie.

Die Sodametrie ist ein Theil der Alkalimetrie und hat die Ermittelung des Gehaltes der Soda an Natron oder kohlensaurem Natron zum Zwecke. Man verfährt bei der Prüfung der Soda genau so, wie bei der Potaschenprüfung (Bd. II. p. 23) angegeben ist, nur wendet man, wenn man sich der volumetrischen Probe bedient, 3,185 Gramm Soda an. Nachstehende von Otto entworfene Tabelle giebt die den Natronprocenten entsprechenden Procente an Natronhydrat und kohlensaurem Natron an:

(Siehe Tabelle folgende Seite.)

Natron.	Natron-hydrat.	Kohlensaures Natron.	Natron.	Natron-hydrat.	Kohlensaures Natron.
1	1,29	1,70	40	51,52	68,28
2	2,57	3,41	41	52,80	69,98
3	3,86	5,12	42	54,09	71,69
4	5,15	6,83	43	55,38	73,40
5	6,44	8,53	44	56,67	75,11
6	7,73	10,24	45	57,96	76,81
7	9,01	11,95	46	59,24	78,52
8	10,30	13,65	47	60,58	80,23
9	11,59	15,36	48	61,92	81,93
10	12,88	17,07	49	63,12	83,64
11	14,17	18,77	50	64,40	85,35
12	15,45	20,48	51	65,69	87,05
13	16,74	22,19	52	66,97	88,76
14	18,03	23,91	53	68,26	90,47
15	19,32	25,60	54	69,55	92,18
16	20,61	27,31	55	71,84	93,88
17	21,89	20,02	56	73,13	95,59
18	23,18	30,72	57	74,41	97,30
19	24,47	33,43	58	75,70	99,00
20	25,76	34,14	59	76,89	—
21	27,05	35,84	60	77,28	—
22	28,33	37,55	61	78,57	—
23	29,62	39,26	62	79,85	—
24	30,91	40,97	63	81,14	—
25	32,20	42,67	64	82,43	—
26	33,49	44,38	65	83,72	—
27	34,77	46,09	66	85,01	
28	36,06	47,79	67	86,29	—
29	37,35	49,50	68	87,58	—
30	38,64	51,21	69	88,87	—
31	39,92	52,91	70	90,16	—
32	41,21	54,62	71	91,45	—
33	42,50	56,33	72	92,73	—
34	43,79	58,04	73	94,02	—
35	45,08	59,74	74	95,31	—
36	46,37	61,45	75	96,60	—
37	47,65	63,16	76	97,89	—
38	48,94	64,86	77	99,17	—
39	50,23	66,57			

Die folgende Tabelle zeigt die Mengen von krystallisirtem kohlensaurem Natron an, welche dem wasserfreien kohlensauren Natron entsprechen:

Wasserfreies kohlensaures Natron.	Krystallisirtes kohlensaures Natron.	Wasserfreies kohlensaures Natron.	Krystallisirtes kohlensaures Natron.	Wasserfreies kohlensaures Natron.	Krystallisirtes kohlensaures Natron.
1	2,68	35	94,00	68	182,63
2	5,37	36	96,68	69	185,32
3	8,05	37	99,37	70	188,01
4	10,74	38	102,05	71	190,69
5	13,43	39	104,74	72	193,38
6	16,11	40	107,43	73	196,07
7	18,80	41	110,11	74	198,75
8	21,48	42	112,80	75	201,44
9	24,17	43	115,48	76	204,12
10	26,86	44	118,17	77	206,81
11	29,54	45	120,86	78	209,50
12	32,22	46	123,54	79	212,18
13	34,90	47	126,23	80	214,87
14	37,59	48	128,91	81	217,55
15	40,28	49	131,60	82	220,24
16	42,96	50	134,29	83	222,93
17	45,65	51	136,97	84	225,61
18	48,33	52	139,66	85	228,30
19	51,02	53	142,34	86	230,98
20	53,72	54	145,03	87	233,67
21	56,40	55	147,72	88	236,36
22	59,09	56	150,40	89	239,64
23	61,77	57	153,09	90	241,73
24	64,46	58	155,77	91	244,41
25	67,15	59	158,46	92	247,10
26	69,83	60	161,15	93	249,79
27	72,52	61	163,83	94	252,47
28	75,20	62	166,52	95	255,16
29	77,89	63	169,20	96	257,84
30	80,58	64	171,89	97	260,53
31	83,25	65	174,58	98	263,22
32	85,94	66	177,26	99	265,90
33	88,62	67	179,95	100	268,59
34	91,31				

Angenommen, man habe bei der Prüfung einer käuflichen trockenen Sodasorte 39 Proc. Natron gefunden, so giebt die erste Tabelle an, daß diese

Quantität Natron 66,5 Procent wasserfreiem kohlensauren Natron entspricht. Die zweite Tabelle zeigt an, daß diese 66,5 Procent wasserfreies kohlensaures Natron gegen 178,5 Procent krystallisirtem kohlensauren Natron gleichkommen.

§. 134.

Nach der volumetrischen Sodaprobe von Mohr wendet man von der zu prüfenden geglühten Soda 5,32 Gramm an und verfährt übrigens genau so, wie bei der Potasche angegeben (Bd. II. p. 27).

Beispiel: 3 Grammen einer calcinirten käuflichen Soda brauchten 51 Kubikcentimeter Probesäure und 2,6 Kubikcentimeter Probenatron = 48,4 Kubikcentimeter Probesäure; wir erhalten daraus 2,565 Gramm = 85,5 Procent kohlensaures Natron.

Bei Anwendung der sodametrischen Probe von Will und Fresenius (Bd. II. p. 28) verfährt man auf folgende Weise:

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht genau auf dieselbe Weise und mit derselben Gewichtsmenge (10 Gramm) wie bei der Potasche. Von dem geglühten Rückstande wiegt man 4,84 Gramm ab und verfährt damit ebenfalls wie bei der Potasche angegeben worden, mit Ausnahme dessen, daß man jederzeit einige Messerspitzen gelben chromsauren Kalis zusetzt oder statt des Wassers eine Lösung von mit Ammoniak vermischtem rothen chromsauren Kali nimmt, indem fast jede Sodasorte, nach der Methode von Leblanc dargestellt, schwefligsaures oder unterschwefligsaures Natron, seltener Schwefelnatrium enthält. Die Anzahl der Centigramme, welche dem Gewichtsverluste des Apparates, d. h. der entwichenen Kohlensäure entsprechen, dividirt man durch zwei und erhält dadurch unmittelbar den Procentgehalt der Soda an wasserfreiem kohlensauren Natron.

Das Vorhandensein von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natron in einer Soda erkennt man daran, daß man etwa zwei Loth einer verdünnten Schwefelsäure mit einigen Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali gelb färbt und zu derselben alsdann von der zu prüfenden Soda setzt, jedoch so, daß die Flüssigkeit immer noch sauer bleibt. Geht die rothgelbe Farbe in eine grüne über, so waren die genannten Salze vorhanden. Schwefelnatrium bewirkt zwar dieselbe Farbenveränderung, so oft sich aber dieses findet, ist mit Sicherheit anzunehmen, daß auch unterschwefligsaures Natron vorhanden ist. Das Schwefelnatrium findet man am einfachsten, wenn man die zu prüfende Soda mit einer Lösung von anderthalb kohlensaurem Ammoniak befeuchtet; ist Schwefelnatrium zugegen, so bildet sich sofort Schwefelammonium, das an seiner Eigenschaft, Bleizuckerpapier braun zu färben, und an seinem Geruche erkannt werden kann. Salzsäure ist zum Erkennen

des Schwefelnatriums deshalb nicht anzuwenden, weil durch diese Säure neben Schwefelwasserstoffgas auch schweflige Säure durch Zersetzung des schwefligsauren und unterschwefligsauren Natrons frei werden kann und beide Gase sich unter Abscheidung von Schwefel ($2\,SH + SO_2 = 2\,HO + 3\,S$) zersetzen.

Die Soda enthält häufig Aetznatron, von dessen Gegenwart man sich dadurch überzeugt, daß man 1 Theil der Soda mit 3 Theilen oder mehr Chlorbarium und siedendem destillirten Wasser zusammenbringt und die Flüssigkeit, nachdem die Salze gelöst sind und der kohlensaure Baryt abfiltrirt ist, mit Curcumapapier prüft. Wird letzteres braun, so war Aetznatron zugegen. In diesem Falle zerreibt man die 4,84 Gramm der abgewogenen und entwässerten Soda mit 3—4 Theilen reinen Quarzsandes, mengt $^1/_4$—$^1/_3$ von der Menge der Soda gepulverten kohlensauren Ammoniaks hinzu, bringt das Pulver in ein Schälchen, spült die Reibschale mit Sand nach, tröpfelt so viel Wasser auf die Masse, als sie einsaugen kann und erhitzt gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten bringt man die Masse, welche sich mit Hülfe eines Messers leicht aus dem Schälchen entfernen läßt, in den Kolben (Fig. 6. Bd. II. p. 29) und verfährt im Uebrigen genau so, wie es bei der Potasche vorgeschrieben worden ist.

Beispiele der Analyse käuflicher Sodasorten.

1) Gelbe calcinirte niederländische Soda:

10 Grm. verloren beim Erhitzen 1,97 Grm.,

4,84 „ des Rückstandes gaben nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak 1,67 Grm. Kohlensäure.

2) Weiße calcinirte niederländische Soda:

10 Grm. verloren beim Erhitzen 0,404 Grm.,

4,84 „ des Rückstandes gaben 0,876 Grm. Kohlensäure.

3) Dieusé-Soda:

10 Grm. verloren beim Glühen 0,39 Grm.,

4,84 „ des Rückstandes gaben 1,62 „ Kohlensäure.

4) Casseler Soda:

4,84 Grm. geglühte Soda gaben 1,793 Grm. Kohlensäure.

5) Englische Soda:

4,84 Grm. wasserfreie Soda gaben 1,63 Grm. Kohlensäure.

6) Weiße calcinirte Soda aus Darmstadt:

4,84 Grm. geglühte Soda gaben 1,830 Grm. Kohlensäure.

7) Soda von Debreczyn:

10 Grm. verloren beim Glühen 1,34 Grm.,

4,84 „ der wasserfreien Soda gaben 1,785 Grm. Kohlensäure.

8) Weiße calcinirte, zweimal gereinigte Soda von Barmen:

10 Grm. verloren beim Glühen 0,77 Grm.,

4,84 „ des geglühten Rückstandes gaben 1,997 Grm. Kohlensäure.

In den vorstehenden wasserfreien Sodasorten sind demnach Procente kohlensauren Natrons enthalten:

Nr. 1	83,5 Proc.	Nr. 5	81,5 Proc.
„ 2	42,8 „	„ 6	91,5 „
„ 3	81,0 „	„ 7	89,2 „
„ 4	89,7 „	„ 8	99,85 „

Wenn man die von Will und Fresenius angegebene Bezeichnungsweise für den Werth der Soda und Potasche (Bd. II. p. 30) anwendet, so werden obige Sodasorten auf folgende Weise bezeichnet:

	Neuere Bezeichnung nach Will u. Fresenius.		Aeltere Bezeichnung.	
	Fabrikbezeichnung (wasserfrei).	Handelsbezeichnung (wasserhaltig).	Fabrikbezeichnung (wasserfrei).	Handelsbezeichnung (wasserhaltig).
1	$^{83\cdot5}/_{100}$	$^{83\cdot5}/_{124}$	83,5 Proc.	67,3 Proc.
2	$^{42\cdot8}/_{100}$	$^{42\cdot8}/_{104}$	42,8 „	41,1 „
3	$^{81\cdot0}/_{100}$	$^{81\cdot0}/_{104}$	81,0 „	77,8 „
4	$^{89\cdot7}/_{100}$	—	89,7 „	— „
5	$^{81\cdot5}/_{100}$	—	81,5 „	— „
6	$^{91\cdot5}/_{100}$	—	91,5 „	— „
7	$^{89\cdot2}/_{100}$	$^{89\cdot2}/_{115\cdot6}$	89,2 „	77,2 „
8	$^{99\cdot85}/_{100}$	$^{99\cdot8}/_{108}$	99,85 „	92,45 „

Den Gehalt der Soda giebt man bisweilen in Graden an. In Frankreich versteht man darunter Procente an kohlensaurem Natron, in England Procente an reinem Aetznatron. Da nun reines kohlensaures Natron in 100 Theilen aus 58,6 Theilen Natron und 41,4 Theilen Kohlensäure besteht, so sind z. B.

80° französische Bezeichnung = 46,9° englische Bezeichnung.
86° „ „ = 50,5° „ „
96° „ „ = 52,8° „ „

§. 135.

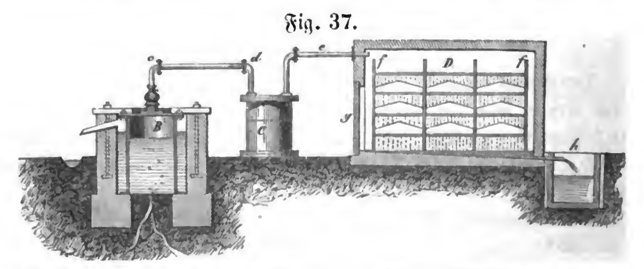
Zweifach kohlensaures Natron.

Das zweifach oder doppelt kohlensaure Natron (bicarbonate de soude, *bicarbonate of soda*) hat die Formel NaO, HO, 2 CO_2 und besteht aus

Natron	NaO	31	37,06
Wasser	HO	9	10,68
Kohlensäure	2 CO_2	44	52,26
		84	100,00

Man bereitet es, indem man gewaschenes Kohlensäuregas durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron leitet. War die Lösung concentrirt, so scheidet sich das zweifach kohlensaure Natron als krystallinisches Pulver aus, war sie verdünnt, so erhält man große Krystalle. Da das Kohlensäuregas jedoch nur langsam von der Lösung absorbirt wird, so ist es vortheilhafter, die Kohlensäure auf das krystallisirte oder zum Theil verwitterte kohlensaure Natron einwirken zu lassen. Man nimmt ein inniges Gemenge von 1 Theil krystallisirtem kohlensauren Natron mit 4 Theilen verwittertem Salz oder auch ein Gemenge beider Salze zu gleichen Gewichtstheilen und bewirkt die Sättigung dieses Gemenges am einfachsten durch Hinstellen in flachen Schalen neben gährenden Most, Bierwürze oder Branntweinmaische. Wo Kohlensäure der Erde entströmt, ist die Bereitung dieses Salzes sehr vereinfacht. Bei Benutzung der Kohlensäure von Säuerlingen verfährt man nach Payen auf folgende Weise: Man bringt das in Stücken zerschlagene einfach kohlensaure Natron im befeuchteten Zustande in 3 — 4 Zoll hohen Schichten auf Rahmen, die mit einem leichten Gewebe (Gaze, Barege oder Musselin) oder Geflecht überspannt sind. Diese Rahmen liegen in einer aus Mauerwerk aufgeführten Kammer D (Fig. 37) über einander. Ein jeder Rahmen ist von dem darüber befindlichen (der oberste dieser Rahmen ist in der Zeichnung

Fig. 37.



mit f, f bezeichnet) durch eine Art Dach, aus dünnen Brettern gebildet, getrennt, an welchem die von oben abfließende Flüssigkeit herabrinnt. Der Boden der Kammer besteht aus mit Cement verbundenen, etwas geneigten Fließen, von welchem die Flüssigkeit in ein neben der Kammer befindliches, mit Bleiblech ausgefüttertes Reservoir h fließt. Durch die Einwirkung des Kohlensäuregases auf das krystallisirte kohlensaure Natron entsteht zuerst Sesquicarbonat (2 NaO, 3 CO_2 + 3 HO dem Urao und der Trona entsprechend) und aus diesem erst Bicarbonat (NaO, HO, 2 CO_2). Die neun Aequivalente Wasser, welche aus jedem Aequivalent des krystallisirten kohlensauren Natrons hierbei austreten, lösen einen Theil des kohlensauren

Natrons auf und sammeln sich in dem erwähnten Reservoir an. Diese Lösung dient bei weiteren Operationen zum Befeuchten der zu behandelnden Krystalle. Der die Kohlensäure liefernde Säuerling wird gefaßt und mit einer Glocke B bedeckt; durch ein Abflußrohr fließt das Wasser ab, während das Kohlensäuregas durch das Rohr c, d in den Gasometer C tritt und von da aus in die mit kohlensaurem Natron beschickte Kammer geleitet wird. Um die Kohlensäure möglichst auszunutzen, befinden sich mehrere, durch Leitungsröhren mit einander verbundene Kammern neben einander.

Zuweilen stellt man auch das Kohlensäuregas durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf kohlensauren Kalk oder, wo es die Umstände erlauben, von Salzsäure auf Marmor oder Dolomit dar.

Das so erhaltene zweifach kohlensaure Natron wird in einem Strome Kohlensäuregas bei etwa 40° getrocknet.

Man hat ferner vorgeschlagen, das Natronbicarbonat dadurch darzustellen, daß man dem einfach kohlensauren Natron die Hälfte seines Natrons durch eine Säure entzieht, wobei die andere Hälfte mit der Kohlensäure zu Bicarbonat zusammentritt. Man löst zu diesem Zwecke $28\frac{1}{2}$ Theile krystallisirtes kohlensaures Natron in der doppelten Gewichtsmenge warmen Wassers und bringt die Lösung in einen großen Glasballon. Darauf bringt man durch eine bis auf den Boden des Ballons reichende Trichterröhre $4\frac{9}{10}$ Th. englische Schwefelsäure in die Flüssigkeit, wobei dieselbe nicht bewegt werden darf. Beim ruhigen Stehenlassen scheidet sich nach einigen Tagen das Bicarbonat in Krystallen ab, welche mit Wasser abgespült und getrocknet werden.

Es wird ferner Natronbicarbonat erhalten, wenn man eine Kochsalzlösung mit zweifach kohlensaurem Ammoniak (vergleiche Seite 189) oder Glaubersalzlösung mit zweifach kohlensaurem Baryt (vergleiche Seite 185) zusammenbringt.

Das zweifach kohlensaure Natron krystallisirt in vierseitigen Tafeln, reagirt schwach alkalisch und verliert schon bei 70°, so wie beim Kochen seiner Lösung Kohlensäure und geht in einfach kohlensaures Natron über. An trockener Luft verwandelt es sich nach und nach in anderthalb kohlensaures Salz. Seine Lösung giebt bei 0° die Hälfte der Kohlensäure ab.

Man benutzt es zur Entwickelung von Kohlensäure bei der Herstellung von moussirenden Getränken, so wie zur Bereitung eines Bades zum Vergolden (Bd. I. p. 364) und Verplatiniren. Endlich ist es in neuerer Zeit zum Entschälen der Seide und zum Waschen der Wolle vorgeschlagen worden. Es soll die Seide und die Wolle weit weniger angreifen als Seife und Ammoniak.

1 Gramm dieses Salzes giebt, mit einer Säure vollständig zersetzt, ungefähr 270 Kubikcentimeter Kohlensäuregas, entsprechend 0,52 Grm.

Anhang zur Sodafabrikation.

§. 136.

England producirt mehr Soda, als es consumirt, die Ausfuhr betrug:

1830	201,845 Ctr.	1851	827,403 Ctr.
1835	198,610 „	1852	839,183 „

In Frankreich war die verzollte Ausfuhr von Soda:

1830	606,853 Kilogr.	1850	2,344,485 Kilogr.
1835	1,503,177 „	1851	2,320,037 „

Im Zollverein war die verzollte Einfuhr von Soda:

1834	5,063 Ctr.	1849	95,228 Ctr.
1840	39,071 „	1850	120,000 „
1842	72,500 „	1851	126,986 „
1844	80,000 „	1852	134,000 „
1845	91,000 „	1853	86,885 „

Die Ausfuhr war:

1849	4957 Ctr.	1852	5173 Ctr.
1850	4813 „	1853	16,307 „
1851	5127 „		

Es war Einfuhr nach den Vereinsstaaten:

	1852	1853
Preußen	112,044 Ctr.	77,234 Ctr.
Bayern	1,918 „	993 „
Sachsen	5,731 „	3,399 „
Württemberg	1,506 „	387 „
Baden	2,552 „	426 „
Großherzogthum Hessen	6,037 „	2,375 „
Kurfürstenthum Hessen	1,183 „	724 „
Braunschweig	1,010 „	746 „

Bei der großen Wichtigkeit der Sodafabrikation ist es beachtenswerth, daß so bedeutende Mengen von Soda besonders aus England in den Zollverein eingeführt werden, obgleich in den letzten Jahren eine andauernde Verringerung des Zuflusses vom Auslande stattfand. Es bedarf nun wol keines Beweises, daß der Zollverein durch selbst erzeugte Soda die Consum-

tion vollständig zu decken im Stande sein würde, wenn er dieselbe zu einem so niedrigen Preise herzustellen vermöchte, als dies England vermag. Bei Beurtheilung der Frage, ob England in der That eigenthümliche Vortheile habe, welche dem inländischen Fabrikate eine siegreiche Concurrenz bezüglich des Preises unmöglich machen, sind als Factoren von Erheblichkeit: a) die Fabrikationsweise, b) der Arbeitslohn, c) der Preis des Brennmaterials und der Rohmaterialien (des Kochsalzes und der Schwefelsäure). Ueberall, in England wie in Deutschland, befolgt man mit nur geringen Ausnahmen bei der Sodafabrikation das Verfahren von Leblanc; kleine Vortheile in der Ausführung und Benutzung der Nebenproducte (Salzsäure) und Abfälle (Calciumoxysulfuret) können auf den Preis des Productes nur einen geringen Einfluß ausüben. Der Arbeitslohn ist in England im Allgemeinen etwas höher als im Zollvereine, da Maschinenkraft bei der Sodafabrikation, so wie überhaupt in den chemischen Gewerben nur eine untergeordnete Bedeutung hat, dagegen ist das Brennmaterial um dreimal billiger als in Deutschland. Obgleich der Preis der Schwefelsäure wegen der geringeren Transportkosten des sicilianischen Schwefels in England ein wenig niedriger sein mag, so ist doch der Unterschied zu unbedeutend, um hier von Belang sein zu können. Als wesentlicher Factor erscheint aber, neben dem Unterschied im Preis des Brennmaterials, der Preis des Kochsalzes. Der Sodafabrikant Englands entnimmt sein Salz den Privatsalinen und zahlt für den Centner Kochsalz 16 Kreuzer, für Stein- und Meersalz sogar nur 9 Kreuzer. Auf dem Continente lastet die monopolistische Behandlung der Salzproduction in den meisten Staaten als schweres Hinderniß auf der Sodafabrikation, denn selbst die Abgabe des Salzes durch die Behörden zu dem Selbstkostenpreise liefert das Salz nicht so wohlfeil, als erforderlich und möglich ist. Der bayerische Fabrikant erhält den Centner Kochsalz zu 1 fl., der österreichische zu 1 bis 2 fl., der württembergische den Centner Steinsalz zu 30 Kreuzern. Billiges Brennmaterial und billiges Kochsalz sind mithin die wichtigsten Factoren für die Sodafabrikation und die hohen Preise derselben im Zollvereine sind der Grund, warum der Preis der inländischen Soda immer reichlich $^1/_3$ höher sich stellt, als der des englischen Productes. Die inländische Sodafabrikation kann daher mit der englischen nur wetteifern unter dem Schutze der Kosten, welche Transport und Eingangszoll ihr bieten. Der Preis des Brennmaterials ist voraussichtlich ein constanter: an diesem Factor wird zu Gunsten der zollvereinsländischen Sodafabrikation nicht viel zu ändern sein. Anders ist es mit dem Preise des Kochsalzes. Seitdem seit 2 bis 3 Jahrzehnten durch Bohrlöcher unerschöpfliche Steinsalzlager in verschiedenen Ländern des Zollvereins aufgeschlossen worden sind, würde es an vielen Orten möglich sein, die concen-

trirte Salzlösung zu sehr niedrigem Preise an den Sodafabrikanten abzugeben, da fast nichts weiter als die Förderungskosten zu berechnen erforderlich sein würde. Können die Zollvereinsregierungen dem Fabrikanten niedrige Salzpreise bewilligen, so würde nicht nur der Zollverein mit Leichtigkeit seine Consumtion decken, sondern auch noch große Mengen Soda zur Ausfuhr produciren können[1]).

Der Schwefel,

die unterschwefligsauren Salze, die schweflige Säure, die Schwefelsäure, der Schwefelkohlenstoff, der Chlorschwefel.

§. 137.

Der Schwefel, sein Vorkommen und seine Gewinnung.

Der Schwefel (soufre, *sulphur*, *brimstone*) findet sich häufig im gediegenen Zustande in der Natur und zwar in sehr verschiedenen Gebirgsformationen und Lagerstätten, vorzüglich im Gyps und in den damit in Verbindung stehenden Thon- und Mergellagern; selten im Ganzen auf Lagern und Gängen im krystallinischen Schiefer- und Uebergangsgebirge; ferner auf Braun- und Steinkohlenflötzen. Außerdem kommt er besonders vor in den Kratern mancher Vulkane und in den Sulfataren. In großer Menge findet er sich auf Sicilien, von wo aus fast ganz Europa mit Schwefel versorgt wird. Der Schwefel setzt sich auch aus den Schwefelquellen ab, so aus den Quellen von Castelamare in Campanien, den Quellen von Aachen, Ems, Aix in Savoyen, bei Montmorency bei Paris und besonders aus den Quellen von Lubin, einige Meilen von Lemberg.

Der Schwefel kommt ferner mit Metallen verbunden als Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Rothgiltigerz u. s. w. und mit Sauerstoff als Schwefelsäure im Gyps, Schwerspath, Cölestin u. s. w., vor. Das Vorkommen des Schwefels in Gestalt von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure ist für die Technik von keiner Bedeutung.

Die Bereitungsart des käuflichen Schwefels (Rohschwefels) geschieht auf dreierlei Weise:

---

[1]) Vergl. H. v. Fehling, Chem. Untersuchung der Soolen Württembergs, Stuttgart 1847. S 3—6; Dieterici, Statistische Uebersicht des Verkehrs und Verbrauchs im deutschen Zollvereine, Berlin 1857. S. 581; v. Thielau, Productionssteuer von Salz ꝛc. Braunschweig 1851.

a) durch Reinigung oder Läuterung des natürlichen Schwefels;
b) durch Destillation von Schwefelkies;
c) durch Einwirkenlassen von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure.

§. 138.

Die Reinigung und Läuterung des natürlichen Schwefels.

Um den in der Natur vorkommenden vulkanischen Schwefel von den ihn begleitenden erdigen Substanzen zu trennen, benutzt man, je nach der Reichhaltigkeit des Rohmaterials, ein verschiedenes Verfahren.

Bei reichem Rohstoffe bedient man sich des Ausschmelzens (Fig. 38). Man bringt das Rohmaterial in einen gußeisernen Kessel B, der durch ein auf dem Rost A befindliches Kohlenfeuer gelind erhitzt wird. Die Masse wird während des Schmelzens mit einem Eisenstabe umgerührt. Nachdem sie vollständig geschmolzen ist, läßt man die erdigen Theile sich absetzen, schöpft die auf der Oberfläche abgeschiedenen Unreinigkeiten mit dem Löffel C ab, und gießt den Schwefel zuletzt in eine mit Wasser benetzte Mulde oder in eine Blechpfanne D. Die Schwefelmasse wird nach dem Erkalten in Stücke geschlagen und, in Fässer verpackt, in den Handel gebracht. Während des Schmelzens darf die Temperatur 150° nicht überschreiten, um einer Entzündung des Schwefels vorzubeugen.

Die erdigen Rückstände werden entweder weggeworfen oder einem der folgenden Verfahren unterworfen.

Fig. 38.

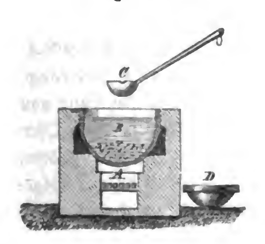
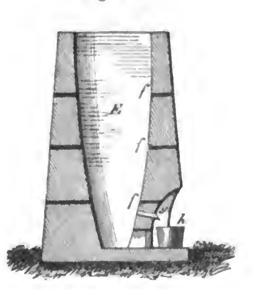


Fig. 39.



Bei ärmerem Material läßt sich der Schwefel mit Vortheil noch in einem gemauerten Schachtofen E (Fig. 39) ausschmelzen, wobei als Brennmaterial ein Theil des Schwefels selbst dient. In dem Gestelle dieses Ofens entzündet man eine kleine Menge unreinen Schwefels und füllt nach und

nach den Schacht mit groben Bruchstücken des erdigen Schwefels an, die sehr bald an der Oberfläche sich entzünden und den durch die Verbrennungswärme geschmolzenen Schwefel ausfließen lassen. In verschiedenen Höhen des Hohofens angebrachte Oeffnungen f, f, f liefern die zur oberflächlichen Verbrennung des Schwefels erforderliche Luft. Der ausgeschmolzene Schwefel sammelt sich in dem unteren Theile des Schachtes an und wird durch die Oeffnung g in Holz- oder Blechgefäße abgestochen.

Die dritte Methode der Schwefelgewinnung wird bei der Verarbeitung des vulkanischen schwefelhaltigen Bodens, welcher höchstens 8 — 10 Procent Schwefel enthält, angewendet. Der dazu angewendete Ofen ist ein langer Galeerenofen (Fig. 40), in den man 10 bis 12 irdene Töpfe so in zwei Reihen setzt, daß ein Zwischenraum von 20 Zoll bleibt. Ein jeder Topf faßt gegen 20 Liter und ist am oberen Theile mit einer Oeffnung versehen, die zum Beschicken und zum Entfernen des Rückstandes nach beendigter Destillation

Fig. 40.



dient und während der Destillation verschlossen ist. Oben und seitlich befindet sich ein Schnabel, der in eine Thonröhre von etwa 14 Zoll Länge mündet, durch welche der Schwefel in einen durchlöcherten Topf und von da in einen mit Wasser gefüllten Eimer fließt. Die Töpfe sind so in die Ofenmauer eingesetzt, daß ihr Bauch im Innern des Ofens sich befindet. Während des Ueberdestillirens des Schwefels reißt derselbe gegen 10—12 Proc. erdige Stoffe mit sich fort, weshalb der so erhaltene Schwefel einer nochmaligen Destillation unterworfen werden muß. Der Apparat hat außerdem den Uebelstand, daß die Töpfe der Flamme höchstens $^1/_3$ ihrer Oberfläche zukehren, wodurch einestheils das Brennmaterial nur unvollständig ausgenutzt wird, anderentheils durch die ungleiche Ausdehnung ein häufiges Bersten der Töpfe stattfindet. Unbequem ist es ferner, daß der Ofen bei jedesmaliger Beschickung neu gebaut werden muß.

Man zieht deshalb in neuerer Zeit vor, bei sonst unveränderter Einrichtung, die Töpfe a, a (Fig. 41) ganz in den Ofen zu stellen. Bei jeder

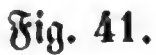
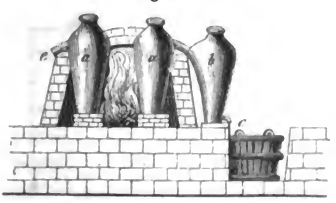


Fig. 41.



Operation werden sie durch eine in dem Mauerwerk gelassene Oeffnung herausgenommen, beschickt und wieder eingesetzt. Die Oeffnung wird dann mit Backsteinen zugesetzt.

§. 139.

Der so erhaltene Schwefel ist der Rohschwefel (soufre brut); er enthält bis zu 8 — 10 Procent erdige Theile. Um ihn davon zu befreien, wird er der Raffination unterworfen und beliebig entweder in Form von Stangen als Stangenschwefel (soufre en canons, *roll-sulphur*) oder als feines Pulver als Schwefelblumen (fleurs de soufre, *flowers of sulphur, sublimed sulphur*) in den Handel gebracht.

Der zur Raffination des Schwefels dienende Apparat besteht wesentlich aus einem oder aus zwei gußeisernen Cylindern B und B′ (Fig. 42 und 43), welche die Stelle einer Retorte vertreten, und einer großen Kam-

Fig. 42.

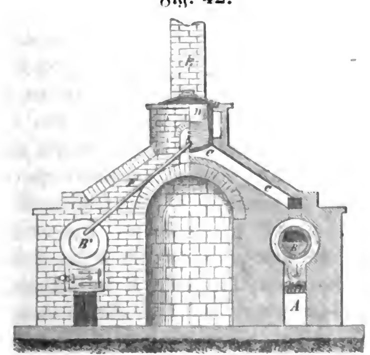
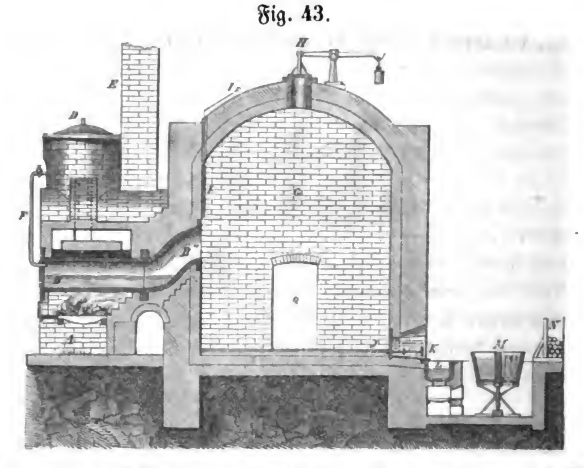


Fig. 43.



mer G, welche als Vorlage dient. Ein jeder Cylinder ist etwa 1,5 Meter lang und von 0,5 Meter Durchmesser und mit einem zweiten Cylinder B'' von gleichem Durchmesser, der aber nach oben gebogen ist, verbunden. Der erste Cylinder B wird durch den darunter befindlichen Feuerraum erhitzt. Die Flamme umspielt den Cylinder und entweicht nebst den Verbrennungsgasen durch den beiden Cylindern gemeinschaftlichen Schornstein E, nachdem sie vorher durch die Züge C gegangen und einen großen Theil ihrer Wärme an den Kessel D abgegeben haben, in welchem der Schwefel eine vorläufige Reinigung erleidet und durch das Rohr F in den Cylinder B fließt. Die Cylinder B'' münden in die gewölbte Schwefelkammer, welche aus Backsteinen construirt ist, eine Höhe von 2,3 Meter und eine Capacität von 80 Kubikmeter hat. Durch die Register J und J' kann die Mündung des Cylinders beliebig geöffnet und geschlossen werden. An dem einen Ende der Kammer ist eine Thüröffnung Q, welche von Innen durch eine mit Blei überzogene Thüre von Eisenblech, von Außen durch Backsteine geschlossen ist. Am unteren Theile der Kammer ist in einer gußeisernen Platte ein rundes Loch von 1 Centimeter Durchmesser, welches durch eine konische Stange J, K verschlossen oder beliebig geöffnet werden kann. Der durch J ausfließende Schwefel läuft über eine Platte aus Gußeisen in den Kessel L, neben welchem ein in Fächer abgetheilter Drehbottich M sich befindet, in welchen der Schwefel in Stangenform gebracht wird; die Schwefelstangen werden bei N aufgespeichert.

§. 140.

Soll Stangenschwefel dargestellt werden, so verfährt man auf folgende Weise: Man beschickt einen jeden Cylinder B, B mit etwa 300 Kilogramm trockenem und möglichst reinem Rohschwefel, lutirt die Schließdeckel mit Lehm oder einem Brei von Schwefelschlacke und Wasser und erhitzt den einen Cylinder; sobald die Destillation darin bis zur Hälfte vorgeschritten ist, beginnt man mit dem Erhitzen des zweiten Cylinders. Die Verbrennungsgase aus beiden Herden steigern die Temperatur des Kessels D, in welchem sich 750—800 Kilogramm Schwefel befinden, dergestalt, daß der Schwefel schmilzt und sich dadurch reinigt, sowol durch Absetzen der schwerern Unreinigkeiten (Sand, Schwefeleisen, kohlensaurer Kalk), als auch durch Verdunstung des darin enthaltenen Wassers und Abscheidung leichter Körper, wie Holzstückchen, an der Oberfläche. Sobald die Destillation des ersten Cylinders vorüber ist, beschickt man ihn von Neuem und zwar aus dem Kessel D mit Hülfe des Rohres F. Eine Klappe aus Eisenblech H, welche durch ein Gegengewicht fast im Gleichgewicht gehalten wird, gestattet der plötzlich ausgedehnten Luft auszutreten. Jede Destillation dauert acht Stunden; man erhält mit den beiden Cylindern in 24 Stunden in sechs Operationen 1800 Kilogr. Schwefel. Da die Temperatur in der Kammer stets über 112° bleibt, so erhält sich der Schwefel darin flüssig. Sobald die Schicht des geschmolzenen Schwefels dick genug ist, zieht man ihn in den kleinen Kessel L ab und schöpft ihn in Holzformen P, P (Fig. 44). Um diese Arbeit zu fördern, nimmt ein Arbeiter die Stangenform aus dem Drehbottich M (Fig. 43), entfernt den darin befindlichen Schwefel und reicht sie einem zweiten Arbeiter, welcher sie wieder füllt und in ein Fach des Drehbottichs stellt. Um den Schwefel aus den Formen zu entfernen, stößt der Arbeiter den etwas konischen Pfropfen O, O′ auf, wodurch die Schwefelstange gehoben wird. Die Stangen erkalten bei N (Fig. 43) vollends.

Fig. 44.



§. 141.

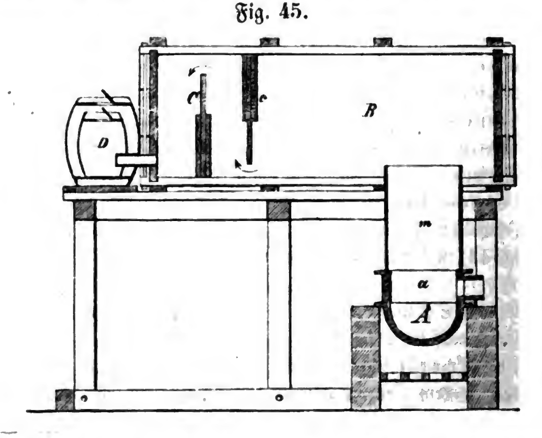
Will man Schwefelblumen darstellen, so ist das Verfahren das nämliche, nur darf die Temperatur in der Kammer 110° nicht überschreiten, weil sonst der Schwefel schmilzt. Um diese niedere Temperatur zu erhalten, nimmt man in dem Zeitraume von 24 Stunden nur zwei Destillationen à 150 Kilogr. vor. Sobald die am Boden der Kammer befindliche Schicht von Schwefelblumen eine Höhe von 50 — 60 Centimeter erreicht hat, öffnet man die Thüre G und schaufelt die Schwefelblumen heraus. Obgleich den Wänden der Kammer Zeit gelassen ist, sich abzukühlen, so zeigt sich doch an

den dem Cylinder zunächst liegenden Theilen geschmolzener Schwefel. Wahrscheinlich ließe sich die Operation schneller und regelmäßiger ausführen, wenn man die Mittel, wodurch die Abkühlung bewirkt wird, vermehren könnte. Man könnte vielleicht durch die Kammer gußeiserne Röhren führen, durch die kaltes Wasser fließt; dadurch würde auch eine Verminderung des Umfanges der Kammer ermöglicht werden und die Destillation schneller vor sich gehen können.

Bei der Destillation des Schwefels findet ein Verlust von 11—20 Proc. statt, welcher zum Theil in dem Verbrennen von Schwefel seinen Grund hat. Der grauschwarze Rückstand in den Kesseln führt den Namen Schwefelschlacke (crasse de soufre). Die im Handel sich findenden Schwefelblumen enthalten stets schweflige Säure und Schwefelsäure, wovon man sie zum größten Theile durch Auswaschen mit Wasser befreien kann.

Auf dem Schwefelwerke zu Radoboj[1]) bei Krapina in Croatien (Warasdiner Comitat) stellt man auch Schwefelblumen dar. Man verarbeitet dort gelbbraune Schwefelnieren von einem Loth bis zu mehreren Pfunden Schwere, welche in eine braune, mürbe, thonige Masse eingehüllt mit losen Gypskrystallen sich finden. Nach einer Untersuchung von v. Leithner enthalten diese Nieren 95 — 98 Proc. an reinem Schwefel. Die Schwefelblumen werden dort nach Schrötter auf folgende Weise gewonnen: In einem

Fig. 45.



[1]) Die jährliche Fabrikation des Schwefelwerkes zu Radoboj beträgt gegenwärtig (1838) beiläufig 1500 Ctr. Tafelschwefel, 1500 Ctr. Stangenschwefel und 1000 Ctr. Schwefelblumen.

eisernen Kessel A (Fig. 45) werden gegen 120 Pfund Schwefel bis zur Sublimation erhitzt. Auf dem Kessel ruht ein Ring a aus Gußeisen, mit einer Thüre zum Einführen des Schwefels versehen, und auf dem Ring ein Blechrohr m, durch welches die Schwefeldämpfe in einen aus Blech oder aus Brettern gefertigten Kasten B gehen, der mit den Zwischenwänden C und c versehen ist. Die Vorrichtung D mit den beiden Klappen vermittelt die Communication des Kastens oder der Kammer mit der äußeren Luft. Die so erhaltenen Schwefelblumen sind sehr fein und vollkommen säurefrei; nur die in C und in der Vorlage D sich absetzenden enthalten schweflige Säure und Schwefelsäure. In je zwölf Stunden stellt man 110 Pfund Schwefelblumen mit einem Aufwande von $^1/_{10}$ Klafter Holz dar. Der eiserne Kessel dauert 3 Jahre. — Auch zu Groß-Luckawetz und Kahr in Böhmen stellt man Schwefelblumen dar.

Den Stangenschwefel zieht man den Schwefelblumen in allen Fällen vor, wo es auf große Reinheit des Schwefels ankommt, selbst wenn man ihn nur in Gestalt eines feinen Pulvers anwenden könnte, wie z. B. in der Schießpulverfabrikation (Bd. II. p. 74).

Man verbraucht in Deutschland nur Schwefelblumen aus Marseille. Es wäre vielleicht vortheilhaft, unter sonst günstigen Umständen dieselben auch in Deutschland zu fabriciren.

§. 142.
Darstellung des Schwefels durch Destillation von Schwefelkies.

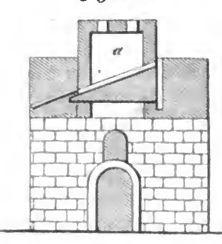
Der Schwefelkies ($Fe\ S_2$) findet sich zuweilen in solcher Menge, daß er zur Darstellung von Schwefel Anwendung finden kann. Besonders vortheilhaft benutzt man ihn dann auf Schwefel, wenn man damit zugleich die Fabrikation des Eisenvitriols (Bd. I. p. 437) verbindet. Der Schwefelkies besteht in 100 Theilen aus 46,7 Theilen Eisen und 53,3 Theilen Schwefel und ist demnach so zusammengesetzt, daß, wenn man ihm genau die Hälfte des Schwefels entzieht, Eisen und Schwefel in einem solchen Verhältniß mit einander verbunden zurückbleiben, daß durch Oxydation dieser Verbindung Eisenvitriol sich bildet. Der Schwefelkies kann mithin 26,65 Theil Schwefel verlieren, ohne dadurch zur Eisenvitrioldarstellung untauglich zu werden. Wollte man jedoch die Hälfte des in dem Schwefelkies enthaltenen Schwefels durch Erhitzen austreiben, so würde eine Temperatur anzuwenden sein, bei welcher das zurückbleibende Einfach-Schwefeleisen schmelzen, sich in die zur Destillation angewendeten Thoncylinder ziehen und dieselben zerstören würde. Man begnügt sich deshalb, nur 13—14 Proc. Schwefel aus dem Schwefel-

kies durch Erhitzen abzuscheiden, wobei der Rückstand pulverförmig bleibt und die Destillationsgefäße nicht angreift.

Man gewinnt den Schwefel aus dem Schwefelkies entweder durch Destillation oder durch Röstung.

Das übliche Verfahren der Darstellung von Schwefel aus Schwefelkies durch Destillation ist folgendes: Man erhitzt den Schwefelkies in konischen Röhren aus feuerfestem Thon, welche, wie Fig. 46 zeigt, geneigt über einer Feuerung liegen. Die untere Oeffnung wird mit einer siebähnlich durchlöcherten Scheibe aus gebranntem Thon verschlossen, welche den Schwefelkies herabzufallen verhindert und doch dem ausgeschmolzenen Schwefel entweder im flüssigen Zustande oder als Schwefeldämpfe Austritt gestattet. An diesem Ende befindet sich eine thönerne Röhre, durch welche der Schwefel in eine mit Wasser versehene Vorlage gelangt. Die konischen Röhren, die in der Regel in einer Anzahl von 24 in einem Galeerenofen neben einander liegen, werden mit gröblich gepochtem Schwefelkies beschickt, mit auflutirten Thonplatten verschlossen und dann erhitzt. Zu Altsattel und Davidsthal in der Nähe von Karlsbad giebt man in jede Röhre 25 Pfund Schwefelkies, zu deren Destillation acht Stunden erforderlich sind. In einem Ofen (Schwefeltreibofen) mit 24 Röhren werden wöchentlich 126 Ctr. Schwefelkies destillirt; die Ausbeute beträgt gegen 17 Ctr., ungefähr 14 Proc. Schwefel entsprechend.

Fig. 46.



Während der Revolutionskriege, wo keine Zufuhr von sicilianischem Schwefel stattfinden konnte, errichtete Dartigues bei Namür eine Fabrik von Schwefel aus Schwefelkies mit dem modificirten Verfahren, daß die Röhren, die zur Destillation des Schwefelkieses dienten, nicht konisch, sondern cylindrisch und nicht geneigt, sondern horizontal eingesetzt waren.

Der in den Destillirröhren zurückbleibende Schwefelabbrand (wesentlich $Fe_4 S_5$) wird zur Fabrikation von Eisenvitriol und rauchender Schwefelsäure benutzt.

Der in der Vorlage befindliche Rohschwefel ist von grau-grüner Farbe und wird durch Schmelzen, wobei sich die Unreinigkeiten zu Boden setzen, zum Theil gereinigt; der so erhaltene Schwefel kommt in Stücken als geschmolzener Schwefel in den Handel. Um ihn von beigemengtem Schwefelarsenik zu befreien, läutert man ihn durch Destillation aus guß-

eisernen Kolben, welche etwa einen Centner fassen; auf den Kolben befinden sich Helme aus gebranntem Thon, in welchen sich nach beendigter Destillation das Arsenik als Realgar oder als Operment vorfindet. Die Helme münden in am Boden durchlöcherte Töpfe, aus welchen der Schwefel in ein untergestelltes Gefäß fließt. Der Rückstand von der Läuterung des Rohschwefels ist der Roßschwefel (Sulfur caballinum), welcher in der Thierheilkunde Anwendung findet.

§. 143.

Es läßt sich der Schwefel aus den Kiesen auch durch Röstung gewinnen, so zu Fahlun und Oester-Silfberg in Schweden, im sächsischen Erzgebirge und am Unterharze. Hierbei ist der Schwefel Nebenproduct bei der Gewinnung des Kupfers aus kiesigen Kupfererzen (gewöhnlich Kupferkies $Cu_2 S, Fe_2 S_3$, gemengt mit Schwefelkies), die man in Haufen von etwa 5000 Ctr. Gewicht röstet. Nach der Angabe von Schlüter wurde früher am Unterharz in tropfsteinähnlicher Gestalt der sogenannte Jungfernschwefel gewonnen, indem man den Schwefel aus einer Oeffnung in einer Seite des Rösthaufens heraustropfen ließ.

In neuerer Zeit verfährt man auf folgende Weise: Sobald der Schwefel das Grubenklein, womit der Rösthaufen bedeckt ist, durchdrungen hat, bedeckt man den Haufen mit altem Röststaub in der Dicke von 2—3 Zoll. In diese Schicht tieft man Löcher aus, welche zum Ansammeln des geschmolzenen Schwefels bestimmt sind. Diese Löcher haben eine Tiefe von 7—8 Zoll und einen Durchmesser von 10—12 Zoll. In der Regel giebt man einem Rösthaufen 25 gleich große Löcher. Der sich darin in Gestalt einer zähflüssigen Masse ansammelnde Schwefel wird täglich 2—3 mal ausgeschöpft und in einem Behälter mit kaltem Wasser zum Erstarren gebracht.

Ein Rösthaufen von 5000 Ctr. Erz brennt gegen 6 Monate und giebt täglich durchschnittlich 20 bis 25 Pfd. Schwefel, im Ganzen daher 36 bis 45 Ctr. Manchen Tag erhält man fast keine Ausbeute, manchen dagegen eine überaus große. Diese Verschiedenheiten sind von der Jahreszeit, der Witterung und der Richtung des Windes abhängig. Am Harz hat man gefunden, daß im Frühjahr und Herbste bei West- und Nordwestwind die größte Schwefelausbeute erfolgt. In Chessy in Frankreich ist dagegen der Nordwind am vortheilhaftesten.

Man hat auch bei dem Rösten der Kupferkiese in Stadeln den Schwefel in Kammern zu condensiren gesucht, ohne dadurch ein ökonomisch vortheilhaftes Resultat zu erzielen.

§. 144.

Gewinnung des Schwefels durch Reaction von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure.

Dumas[1]) machte die Beobachtung, daß, wenn man $^1/_3$ Schwefelwasserstoffgas verbrennt und die erzeugte schweflige Säure nebst $^2/_3$ Schwefelwasserstoffgas in eine feucht zu erhaltende Kammer leitet, man fast allen Schwefel erhalten könne:

Schweflige Säure SO_2 = 32	} geben {	Schwefel 3 S = 48	
Schwefelwasserstoff 2 SH = 34		Wasser 2 HO = 18	
66		66	

Die Reaction ist nun häufig zu Grunde gelegt worden, um den Schwefel aus Gyps, Schwerspath, dem Rückstande der Sodafabrikation (Calciumoxysulfuret, vergl. Bd. II. p. 181) wieder zu gewinnen. Das Verfahren kommt bei allen Vorschlägen darauf hinaus, daß man z. B. Schwerspath durch Glühen mit Kohle zu Schwefelbarium reducirt, letzteres mit Salzsäure übergießt, um auf der einen Seite Chlorbarium, auf der anderen Schwefelwasserstoffgas zu erhalten, welches man entweder zum Theil verbrennt und dann, nach obiger Reaction, durch unverbrannten Schwefelwasserstoff in Schwefel überführt oder das Schwefelwasserstoffgas sofort in Wasser leitet, in welches zugleich schwefligsaures Gas, durch Rösten von Schwefelkies erzeugt, geleitet wird. Favre's Methode der Wiedergewinnung des Schwefels aus dem Sodarückstande (p. 182) gründet sich auf das nämliche Princip.

§. 145.

Technisch wichtige Eigenschaften und Anwendungen des Schwefels.

Der Schwefel besitzt in seinem gewöhnlichen Zustande eine eigenthümliche gelbe Farbe, läßt sich leicht pulverisiren, hat ein specifisches Gewicht von 1,98—2,06, schmilzt bei 112° zu einer dünnflüssigen gelben Flüssigkeit, beginnt bei 160° dickflüssiger und pomeranzengelb zu werden, wird bei 220° zäh und röthlich, zwischen 240 und 260° sehr zäh und rothbraun, über 340° wieder etwas flüssiger, bis er, ohne seine dunkle Farbe zu verlieren, bei 420° zu sieden beginnt und sich in dunkelroth-braune Dämpfe verwandelt. Wenn man bis auf 230° erhitzten Schwefel durch Eintauchen in Wasser plötzlich abkühlt, so erhält man ihn weich und plastisch und er kann in diesem Zustande

[1]) Dumas, Handbuch der angewandten Chemie Bd. II. p. 491.

zu Abdrücken von Medaillen und überhaupt Gravirarbeiten benutzt werden. Da er nach einigen Tagen seine ursprüngliche Härte wieder erlangt, so können die Abdrücke, die er liefert, wieder als Matrizen dienen zur Verfertigung sehr reiner Formen. Wird der Schwefel bei Zutritt der Luft erhitzt, so verbrennt er zu schwefliger Säure.

Er löst sich nicht in Wasser, in unbedeutender Menge in absolutem Alkohol und Aether, weit leichter in erwärmten fetten und flüchtigen Oelen (zu Schwefelbalsam), sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. Er löst sich ferner beim Kochen mit Natron- oder Kalilauge, mit Lösungen von Ein- oder Zweifach-Schwefelkalium oder -calcium, mit Lösungen gewisser Sulfosalze (z. B. der Verbindung $Sb\,S_3$, NaS, welche dadurch in $Sb\,S_5$, NaS übergeht) und endlich mit schwefligsauren Alkalien, welche dadurch in unterschwefligsaure Salze übergehen.

Man benutzt den Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation, zur Bereitung des Schießpulvers, der Zündrequisiten und Schwefelfäden, des Schwefeleinschlags (zum Schwefeln des Weines) und überhaupt zur Herstellung von schwefliger Säure, zur Fabrikation von Zinnober, Musivgold und anderen Schwefelmetallen, zum Kitten, zum Vulkanisiren des Kautschuks und der Guttapercha rc.

§. 146.

Production und Verbrauch an Schwefel.

Der meiste Schwefel, welcher im Zollvereine verwendet wird, ist sicilianischer Schwefel (man nimmt an, daß Sicilien überhaupt $^9/_{10}$ des Schwefels liefert, welcher in den Handel gelangt). Im Zollvereine war die Einfuhr:

1849	131,199 Ctr.,
1850	171,830 „
1851	134,406 „

und zwar im Jahre 1851:

nach Bayern	9819 Ctr.	nach Preußen	110,340 Ctr.
„ Württemberg	5498 „	„ Sachsen	3213 „
„ Baden	3631 „	„ Kurhessen	1769 „

Von den Zollvereinsstaaten producirt nur Preußen und nur auf der Schwefelhütte zu Rohnau in Schlesien Schwefel und zwar

1849	564 Ctr.
1850	600 „
1851	731 „
1852	334 „
1853	761 „
Summa	3010 Ctr.
Durchschnitt	602 Ctr.

Die goldene Adlerhütte bei Culmbach in Oberfranken in Bayern stellt gegenwärtig keinen Schwefel mehr dar.

Oesterreich producirte im Jahre 1850 25,551 Ctr., davon kamen auf

Böhmen	7847	Ctr.
Galizien	11,287	,,
Ungarn	4186	,,
Steiermark	224	,,
Oesterreich ob der Ens	873	,,
Kärnten und Krain	56	,,
Venedig	1078	,,

Im Jahre 1852 führte Sicilien 1,896,000 Ctr. Schwefel aus, davon kamen etwa

37 Proc. auf England,
25 ,, ,, Frankreich,
12 ,, ,, Deutschland, Oesterreich, Holland, Belgien und die Schweiz,
1,8 ,, ,, Nordamerika.

100 Kilogr. Rohschwefel bezahlt man in Sicilien mit 3—3½ fl.; dafür wird der Schwefel frei bis auf die Schiffe geliefert. Durch diese niedrigen Preise allein kann Sicilien sich noch den Weltmarkt sichern. Als im Jahre 1841 die Regierung des Königreichs beider Sicilien die Schwefelausfuhr mit einem hohen Zolle belegte, fand England sich bewogen, hierauf mit einer Kriegserklärung zu antworten. Es war Zeit für Sicilien, daß ein seinen eigenen Interessen so entgegengesetztes Verhältniß bald ausgeglichen wurde, denn sonst wäre wahrscheinlich sein ganzer Schwefelreichthum für das Königreich werthlos geworden. Es wurden in der Zeit der Krisis zahlreiche Patente auf die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Rückständen der Sodafabrikation (Bd. II. p. 182) genommen, um ihn wieder in den Kreislauf der Fabrikation einzuführen. Man suchte Schwefel aus Gyps und Schwerspath darzustellen, man gab sich endlich mit vielen Erfolgen gekrönte Mühe, das aus Kochsalz und Schwefelsäure erzeugte Glaubersalz auf andere Weise und zwar ohne Schwefelsäure darzustellen oder auch die Anwendung des Glaubersalzes in der Sodafabrikation gänzlich zu umgehen.

§. 147.

Die schweflige Säure.

Die schweflige Säure (acide sulfureux, *sulphurous acid*) SO_2 besteht in 100 Theilen aus

Schwefel	50
Sauerstoff	50

und wird erhalten

a) durch Oxydation des Schwefels,
b) durch Reduction der Schwefelsäure,
c) durch Combination von a) und b).

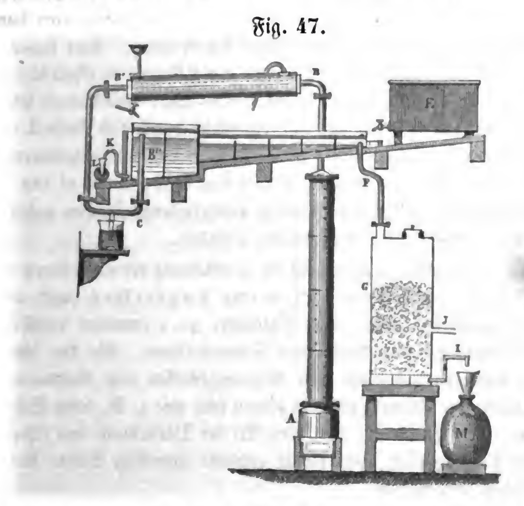
Die Darstellung der schwefligen Säure durch Oxydation des Schwefels geschieht α) durch Verbrennen von Schwefel (Stangenschwefel oder Schwefelblumen) an der Luft; β) durch Rösten von Schwefel- oder Kupferkies; γ) durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefelpulver.

α) Durch Verbrennen von Schwefel. Diese Methode ist ohne Zweifel die gebräuchlichste:

Schwefel S = 16
Sauerstoff 2 O = 16 } geben { Schweflige Säure SO_2 = 32
32

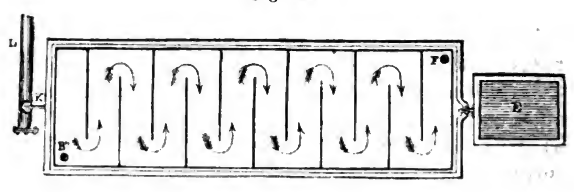
Nach Payen bedient man sich zum Verbrennen des Schwefels und zum Reinigen des schwefligsauren Gases des folgenden Apparates (Fig. 47).

Fig. 47.



Auf einer mit Lehm bestrichenen Blechschale oder auf einem irdenen Teller im Ofen A wird der Schwefel verbrannt. Der Luftzutritt ist dergestalt zu reguliren, daß ein jedes Kilogramm Schwefel etwa 5 Kubikmeter Luft erhält. Die Verbrennungsgase gehen durch den immer mit Blei überkleideten Kühlapparat B, B′, der durch kaltes Wasser abgekühlt wird, und von da in ein Gefäß von Blei (Fig. 48 im vertikalen Durchschnitte), welches, wie es die

Fig. 48.



Zeichnung zeigt, mit Zwischenwänden versehen ist, so daß das schwefligsaure Gas einen möglichst langen Weg zurückzulegen hat. Das in dem Kühlapparate condensirte schwefelsäurehaltige Wasser fließt bei C ab. Die zur Absorption der schwefligen Säure dienende Flüssigkeit — Kalkmilch, Soda- oder Potaschenlösung — fließt aus dem Reservoir E in das Absorptionsgefäß und bei K durch das Rohr L ab. Die nicht absorbirten Gase treten durch F in den Apparat G, in welchem Sodakrystalle sich befinden. Von diesen wird die schweflige Säure aufgenommen, welche als Lösung von schwefligsaurem Natron durch J in das Gefäß M abfließt. Das nicht absorbirbare Gas — Stickstoffgas und überschüssige Luft — entweicht durch das Rohr J. Soll die erzeugte schweflige Säure nicht zur Darstellung von schwefligsauren Salzen, sondern zum Schwefeln dienen, so wird das Gas, so wie es den Kühlapparat verlassen hat, in die mit Bleiblech ausgefütterten Räume geleitet, in denen sich die zu schwefelnden Gegenstände befinden.

Wo es die Localität gestattet, ist die Darstellung der schwefligen Säure durch Rösten von Schwefelkies oder Kupferkies (und anderen natürlichen Schwefelmetallen, wie Zinkblende 2c.,) zuweilen vortheilhaft, namentlich behufs der Fabrikation von Schwefelsäure. Wo die schweflige Säure als Conservationsmittel von Nahrungsstoffen und Rohmaterialien zur Fabrikation von Nahrungsmitteln dienen soll, wie z. B. beim Schwefeln des Hopfens, des Weins 2c., darf diese Art der Darstellung von schwefliger Säure nicht Platz greifen, weil die so erzeugte schweflige Säure stets mit arseniger Säure gemengt ist.

Durch Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel kann nur unter gewissen Bedingungen mit Nutzen schweflige Säure dargestellt werden. Man wendet an entweder Braunstein oder Kupferoxyd (III), ersterer giebt, je nach dem Gewichtsverhältniß der Materialien, entweder nur die Hälfte (I) oder sämmtlichen (II) angewendeten Schwefel in Gestalt von schwefliger Säure:

I.	Braunstein MnO_2 = 43,6	geben	Schwefelmangan MnS = 43,6
	Schwefel $2\,S$ = 32		Schweflige Säure SO_2 = 32
	75,6		75,6
II.	Braunstein $2\,MnO_2$ = 87,2	geben	Manganoxydul[1]) $2\,MnO$ = 71,2
	Schwefel S = 16		Schweflige Säure SO_2 = 32,0
	103,2		103,2
III.	Kupferoxyd $2\,CuO$ = 79,4	geben	Kupfersulfuret $Cu_2\,S$ = 79,4
	Schwefel $2\,S$ = 32		Schweflige Säure SO_2 = 32
	111,4		111,4

Letztere Methode kann dann vortheilhaft sein, wenn man das zurückbleibende Kupfersulfuret auf Kupfervitriol verarbeiten kann (vergleiche Bd. I. p. 472).

§. 148.

Die Darstellung der schwefligen Säure durch **Reduction der Schwefelsäure** findet häufig Anwendung, doch ist in vielen Fällen die schweflige Säure Nebenproduct:

Schwefelsäure SO_3, HO = 49	geben	Schweflige Säure SO_2 = 32
minus Sauerstoff O = 8		Wasser HO = 9
41		41

Man reducirt die Schwefelsäure durch Erhitzen derselben mit gewissen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber oder Silber:

Schwefelsäure $2\,SO_3$, HO = 98	geben	Schwefelsaures Kupferoxyd CuO, SO_3 = 79,7
Kupfer Cu = 31,7		Schweflige Säure SO_2 = 32
		Wasser $2\,HO$ = 18
129,7		129,7

Es bildet sich hierbei eine kleine Menge Schwefelkupfer. Wendet man Quecksilber an, so ist der Vorgang derselbe, nur bleibt, je nach der Quantität des angewendeten Quecksilbers, entweder schwefelsaures Quecksilberoxyd oder schwefelsaures Quecksilberoxydul zurück. Die Erzeugung von schwefliger Säure durch Reduction der Schwefelsäure mittelst Silber findet im Großen bei dem Affinirverfahren (Bd. I. p. 184) statt.

In Fällen, in denen eine Verunreinigung der schwefligen Säure mit

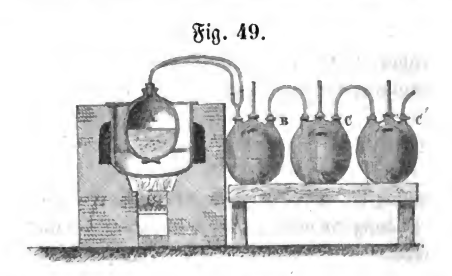
[1]) Richtiger wol Manganoxydul-Oxyd.

Kohlensäure und Kohlenoxydgas nicht nachtheilig ist, reducirt man die Schwefelsäure durch Kohlenstaub, Hobelspäne, Sägespäne ꝛc.

$$\left.\begin{array}{lr} \text{Schwefelsäure } 2\,SO_3,\,HO & = 98 \\ \text{Kohle } C & = 6 \\ \hline & 104 \end{array}\right\}\ \text{geben}\ \left\{\begin{array}{lr} \text{Schweflige Säure } 2\,SO_2 & = 64 \\ \text{Kohlensäure } CO_2 & = 22 \\ \text{Wasser } 2\,HO & = 18 \\ \hline & 104 \end{array}\right.$$

Man bedient sich des Fig. 49 dargestellten Apparates. In dem Glas- oder Thonballon A übergießt man trockene Sägespäne mit concentrirter

Fig. 49.



Schwefelsäure und erhitzt gelinde. Die sich entwickelnden Gase gehen durch ein Bleirohr in die erste Flasche B, in der sich nur eine kleine Menge Wasser befindet. Es setzen sich darin Kohlentheilchen und übergerissene Schwefelsäure ab. Besser ist es, in die erste Flasche eine kleine Menge einer Auflösung von schwefligsaurem Natron zu geben. Aus B gelangt das Gas nach C u. s. f. Die folgenden Flaschen enthalten entweder Wasser oder eine Lösung von kohlensaurem Natron, je nachdem man flüssige schweflige Säure oder Sulfite darstellen will. Da bei dieser Operation Schwefelsäure und Holz endlich vollständig in schweflige Säure, Kohlensäure und Wasser übergehen, so kann die Gasentwickelung ununterbrochen stattfinden, wenn man nur von Zeit zu Zeit bald neues Holz, bald neue Schwefelsäure zusetzt.

Da nach vorstehender Methode der dritte Theil des Sauerstoffs der Schwefelsäure verloren geht, so ist es klar, daß theoretisch diejenige Methode der Darstellung der schwefligen Säure den Vorzug vor allen andern verdient, nach welcher auch das letzte Dritttheil Sauerstoff als schweflige Säure auftritt. Nicht allein daß man das Gas in größerer Menge erhielte, würde man es auch frei von Oxydationsproducten des Kohlenstoffs darstellen. Die Reduction der Schwefelsäure durch Schwefel sucht dies zu erreichen; sie ist als ein combinirtes Verfahren der Darstellung der schwefligen Säure durch Oxydation und durch Reduction zu betrachten:

Schwefelsäure $2\,SO_3,\ HO = 98$	geben	Schweflige Säure $3\,SO_2 = 96$
Schwefel $S = 16$		Wasser $2\,HO = 18$
114		114

Die Operation ist indessen sehr ungestüm und schwer zu regeln, da der Schwefel schon bei einer Temperatur schmilzt, die weit niedriger ist, als die, bei der die Reaction stattfindet. Mit der schwefligen Säure geht ferner häufig Schwefeldampf über, welcher sich in den Gasleitungsröhren absetzt und dieselben verstopft.

Bei der Darstellung des Glaubersalzglases ($NaO, SO_3 + C + SiO_3 = NaO, SiO_3 + CO + SO_2$) entweichen große Mengen von schwefliger Säure, welche gegenwärtig meist verloren gehen.

§. 149.

Eigenschaften und Anwendungen der schwefligen Säure.

Die schweflige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas von 2,21 specifischem Gewicht, röthet Lakmus und wirkt bei Gegenwart von Wasser entfärbend auf viele Farbstoffe. Sie löst sich in Wasser in beträchtlicher Menge (1 Volumen Wasser absorbirt bei 18° 44 Volumen Gas). In Weingeist löst sie sich noch reichlicher als in Wasser. Leitet man feuchte schweflige Säure mit feuchter atmosphärischer Luft durch ein schwach erwärmtes Rohr, in welchem sich Platinschwamm, Bimsstein, Eisenoxyd oder Chromoxyd befinden, so wird sofort Schwefelsäure gebildet, ein Verhalten, das in technischer Beziehung alle Aufmerksamkeit verdient. Bei Gegenwart von Wasser treten alle höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs an die schweflige Säure Sauerstoff ab und verwandeln dieselbe zu Schwefelsäure, während sie selbst zu Stickoxyd reducirt werden. Chlor verwandelt die feuchte schweflige Säure gleichfalls in Schwefelsäure. Aus jodsauren Salzen fällt sie Jod, aus Gold- und Silberlösungen fällt sie beim Erwärmen die Metalle regulinisch. Mit Schwefelwasserstoff zusammengebracht, findet Schwefelausscheidung statt (Bd. II. p. 214); Wasserstoff im Augenblicke des Freiwerdens bildet mit schwefliger Säure Schwefelwasserstoff und Wasser. Mit Campher und sauerstoffhaltigen flüchtigen Oelen geht die schweflige Säure Verbindungen ein. Mit Natron, Kalk und Kali bildet sie in Wasser leicht lösliche Salze, welche in der Industrie Anwendung gefunden haben.

Die Hauptanwendung der schwefligen Säure in der Technik ist eine eben so wichtige als manchfaltige, sie dient zur Schwefelsäurefabrikation, in der Papierfabrikation als Antichlor, zur Bereitung des in photographischer

Beziehung wichtigen unterschwefligsauren Natrons, zum Conserviren (Schwefeln) des Weins, des Hopfens, der comprimirten Gemüse, des Fleisches, des Dextrinsyrups, des Zuckersaftes bei der Rüben- und Rohrzuckerfabrikation, zum Bleichen von thierischen Substanzen (Seide, Wolle, Badeschwämme, Federn, Leim, Darmsaiten, Hausenblase), welche durch Chlor nicht farblos, sondern gelb gefärbt werden, von Korb- und Strohgeflechten, von arabischem Gummi u. s. w. Das Bleichen durch schweflige Säure läßt sich auf zwei wesentlich von einander verschiedene Ursachen zurückführen, nämlich in den meisten Fällen auf eine bloße Verhüllung, in einigen wenigen Fällen aber auf eine wirkliche Zerstörung des Farbstoffes. Die Pigmente der meisten blauen und rothen Blumen, Früchte u. s. w. gehen mit der schwefligen Säure farblose Verbindungen ein: die Farbe ist aber nicht zerstört. Eine durch schweflige Säure gebleichte Rose erhält durch Befeuchten mit verdünnter Schwefelsäure ihre ursprüngliche rothe Farbe wieder. Die Farbstoffe der gelben Blumen verhalten sich indifferent gegen schweflige Säure und werden durch dieselbe nicht gebleicht. Manche Farben, wie das Indigblau, das Carmin und der gelbe Farbstoff der Seide, werden anfänglich durch schweflige Säure nicht gebleicht, später aber findet eine Bleichung statt dadurch, daß unter dem Einflusse des Lichtes der mit ihr gemengte Sauerstoff eine Oxydation, d. h. eine Zerstörung der genannten Farben vermittelt.

Die sauerstoffentziehende Eigenschaft der schwefligen Säure hat man auch in neuerer Zeit als Feuerlöschmittel benutzt.

§. 150.
Unterschwefligsaures Natron.

Das unterschwefligsaure Natron (hyposulfite ou dithionite de soude, *hyposulfite of soda*) NaO, $S_2O_2 + 5$ Aq., ein in neuerer Zeit vielfältig angewendetes Salz, läßt sich auf verschiedene Weise darstellen. Nach Anthon mengt man 4 Theile calcinirtes Glaubersalz mit 1 — $1^1/_4$ Theil Holzkohlenpulver, befeuchtet das Gemenge und setzt es, in einen Tiegel oder ein eisernes Gefäß gepackt, 6—10 Stunden der Rothglühhitze aus. Es darf nur ein Zusammensintern der Masse bei der Reduction zu Schwefelnatrium, nicht aber ein Schmelzen derselben stattfinden; es ist deshalb ein etwas größerer Zusatz von Kohlenpulver anzurathen, da derselbe die Schmelzbarkeit der Masse vermindert und sonst nicht nachtheilig ist. Die Masse wird zerkleinert, mit Wasser befeuchtet und in dünnen Lagen der Einwirkung von schwefliger Säure ausgesetzt. Man unterbricht die Operation, bevor alles Schwefelnatrium zersetzt ist, weil das letztere, in geringer Menge beigemischt, die sonst sehr rasche Oxydation des unterschwefligsauren Salzes zu Glau-

bersalz verhindert. Die Kohle kann nach dem jedesmaligen Auflösen bei der Anwendung leicht abfiltrirt werden. Die wässerige filtrirte Lösung läßt man krystallisiren.

Nach Walchner mengt man 10 Theile trockenes kohlensaures Natron mit 3 Theilen Schwefelblumen, erhitzt das Gemenge bis zum Schmelzpunkte des Schwefels und rührt fortwährend um; das anfänglich entstandene Schwefelnatrium geht dadurch in schwefligsaures Natron über. Die Masse wird mit siedendem Wasser ausgezogen, die Lösung filtrirt und mit überschüssigem Schwefel gekocht, wodurch das schwefligsaure Salz in unterschwefligsaures übergeht ($NaO, S O_2 + S = NaO, S_2 O_2$). Die concentrirte fast farblose Lauge giebt reine und schöne Krystalle des Salzes.

Wenn man zur Reinigung des Steinkohlengases in den Gasfabriken trockenes Kalkhydrat anwendet, so läßt sich der Gaskalk — wesentlich ein Gemenge von kohlensaurem und unterschwefligsaurem Kalk mit Schwefelcalcium — vortheilhaft zur Darstellung des unterschwefligsauren Natrons anwenden. Man setzt denselben einige Tage der Luft aus, um das Schwefelcalcium zu zersetzen, übergießt ihn dann mit einem gleichen Gewicht kalten Wassers, filtrirt die Lösung von unterschwefligsaurem Kalk und zersetzt diese durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron. Die erhaltene Lösung giebt beim Verdampfen Krystalle, die gewöhnlich noch durch Umkrystallisiren gereinigt werden müssen.

Ohne Zweifel wird man sich auch der Rückstände der Sodafabrikation (Calciumoxysulfuret, Bd. II. p. 181) vortheilhaft zur Darstellung des unterschwefligsauren Natrons bedienen können.

Das unterschwefligsaure Natron schmilzt bei 56° in seinem Krystallwasser, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, zersetzt sich in wässeriger Lösung leicht in Schwefelmilch und schwefligsaures Natron, welches letztere nach und nach in Glaubersalz übergeht. Mit Säure zusammengebracht, zersetzt es sich in Schwefel, schweflige Säure und das Natronsalz der zugesetzten Säure.

Es hat die in technischer Beziehung so wichtige Eigenschaft, mit Silberoxyd ein leicht lösliches Doppelsalz (unterschwefligsaures Silberoxyd-Natron) zu bilden und daher unlösliche Silberverbindungen, wie Jodsilber und Chlorsilber mit Leichtigkeit aufzulösen, daher seine Anwendung in der Daguerreotypie und Photographie (Bd. I. p. 779 und 792) und zur Silbergewinnung auf nassem Wege (Bd. I. p. 169).

Früher hat man zuweilen das unterschwefligsaure Natron als Antichlor in der Papierfabrikation vorgeschlagen. Da jedoch nur die bei der

Zersetzung freiwerdende schweflige Säure wirkt, so wendet man allgemein das billigere schwefligsaure Natron an.

Der bei der Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons durch Säuren sich abscheidende Schwefel kann sich im Augenblicke des Freiwerdens mit vorhandenen Metallen zu Schwefelmetallen vereinigen und so eigenthümliche Verbindungen bilden, welche auf andere Weise noch nicht erhalten werden konnten. Hierauf gründet sich die Darstellung des Antimonzinnobers (Bd. I. p. 515) und eine neue Methode der Herstellung von gewöhnlichem Zinnober, welche in ihrem Detail noch nicht bekannt ist.

§. 151.
Die Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure (acide sulfurique, *sulphuric acid*) findet sich zuweilen fertig gebildet und unverbunden in der Natur, so kommt sie nicht selten in den Krateren der Vulkane vor, wahrscheinlich hier zunächst durch das schwefligsaure Gas veranlaßt. So kommt z. B. Schwefelsäure vor in dem Fluß Pusambio (*rio vinagre*, Essigstrom), welcher aus dem Vulkane Puracé unweit der Stadt Popayan in Südamerika entspringt [1]). Nach Boussingault [2]) ist das Wasser des sauren Flusses zusammengesetzt aus

Schwefelsäure	0,00110
Salzsäure	0,00091
Thonerde	0,00040
Kalk	0,00012
Natron	0,00023
Eisenoxyd und Magnesia	Spuren
	0,00276.

Nach Berzelius [3]) ist diese Angabe dahin zu berichtigen, daß in dem Wasser nicht schwefelsaure Thonerde und salzsaures Natron (Chlornatrium), sondern Natronalaun und Chloraluminium anzunehmen seien.

Reicher an Schwefelsäure ist die von W. Degenhardt am Paramo de Ruiz, einem thätigen Vulkane Neu-Granadas am Ursprunge des Quali, eines der Zuflüsse des Magdalenenstromes, im trachytischen Gebiete entdeckte Sauerquelle von 69° C. Sie enthält nach Lewy [4])

---

[1]) Al. de Humboldt et Bonpland, Voyage aux régions équinoxiales du nouveau Continent. Tome X. Paris 1810. p. 220.

[2]) Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. LI. p. 108.

[3]) Berzelius, Årsber. 1833. p. 185.

[4]) Lewy, Compt. rend. XXIV. p. 397 et 449; Poggendorff's Annal. LXXI. p. 444.

Schwefelsäure	0,003181
Salzsäure	0,000851
Thonerde	0,000500
Kalk	0,000140
Natron	0,000360
Kieselerde	0,000183
Magnesia	0,000320
Eisenoxyd	0,000363
	0,007930.

In dem Krater des gegenwärtig fast erloschenen Vulkans Mount-Indienne im östlichen Theile von Java befindet sich ein Schwefelsäuresee, aus welchem herab ein Bach aus Schwefelsäure fließt. Schwefelsäure findet sich ferner zu Lutera bei Viterbo, einen Bach bildend. Auch auf Island enthalten nach Robert die aus den Schwefelgruben von Krisank hervorbrechenden heißen Quellen freie Schwefelsäure. Eaton erwähnt der Schwefelsäure in beträchtlichen Mengen und von verschiedenen Concentrationsgraden in der Stadt Byron, Grafschaft Tenessee, 16 Kilometer südlich vom Eriecanal.

Man unterscheidet im Handel zwei Sorten Schwefelsäure:

a) die rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure (Vitriolöl, acide sulfurique fumant, acide sulfurique dit de Nordhausen, *oil of vitriol*), destillirt aus Eisenvitriol oder zweifach schwefelsaurem Natron oder durch Zersetzen von Glaubersalz mit Borsäure behufs der Fabrikation von Borax;

b) die englische oder gewöhnliche Schwefelsäure (acide sulfurique usuel), entweder aus schwefliger Säure durch deren Oxydation mittelst Salpetersäure erzeugt, oder aus natürlichen Sulfaten, wie z. B. Gyps, abgeschieden.

§. 152.
Rauchende Schwefelsäure.

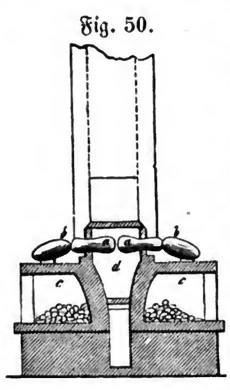
In der Rothglühhitze werden alle schwefelsauren Salze zersetzt, mit Ausnahme der schwefelsauren Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden. Es können deshalb alle schwefelsauren Salze, ausgenommen die genannten, zur Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure Anwendung finden. Seiner Billigkeit wegen giebt man dem Eisenvitriol zum Brennen des Vitriolöls den Vorzug. Dieses Salz zerfällt in der Rothglühhitze in Eisenoxyd, wasserfreie Schwefelsäure und schweflige Säure:

Eisenvitriol $2\,FeO, SO_3 = 152$ liefert $\begin{cases} \text{Eisenoxyd } Fe_2O_3 = 80 \\ \text{Schwefelsäure } SO_3 = 40 \\ \text{Schweflige Säure } SO_2 = 32. \end{cases}$

Man würde deshalb durch das Brennen des Eisenvitriols wasserfreie Schwefelsäure erhalten, wenn es möglich wäre, denselben vollständig zu entwässern. Es bleibt beständig Wasser zurück und man erhält deshalb die sogenannte rauchende Schwefelsäure, ein veränderliches Gemenge von wasserfreier Schwefelsäure, dem ersten Hydrate ($2\ SO_3 + HO$) und dem zweiten ($SO_3 + HO$).

Die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure geschieht auf folgende Weise: Die Eisenvitriollösung oder Vitriolmutterlauge wird bis zur Trockne abgedampft und in Kesseln möglichst entwässert. In einigen Vitriolbrennereien nimmt man das Entwässern in eigenen Calcinirhöhlen vor, welche in dem Brennofen angelegt sind. Die trockene Salzmasse (Vitriolstein) wird in dem Brennofen (Fig. 50) weiter behandelt. Dieser Ofen ist ein Galeerenofen, in welchem die Feuerung d zwei Reihen von feuerfesten irdenen Kolben a, deren Hälse so eingemauert sind, daß die Mündungen der Vorlagen b, b bequem in dieselben eingeführt und verkittet werden können, erhitzt. c, c sind Entwässerungsräume (Darren, Calcinirhöhlen) für den Vitriol. Wenn die Kolben beschickt worden sind — ein jeder mit etwa 1 Kilogr. calcinirtem Eisenvitriol — fängt man an zu erhitzen; die zuerst übergehende schweflige Säure enthaltende wasserhaltige Schwefelsäure (Vitriolspiritus, Phlegma) wird gewöhnlich nicht aufgefangen. Beginnen aber weiße Nebel von wasserfreier Schwefelsäure sich zu zeigen, so legt man die Vorlagen, welche ungefähr 2 Loth Wasser enthalten, vor und beginnt die Destillation, nachdem die Fugen mit Kitte lutirt worden sind.

Fig. 50.



Nach 36—48 Stunden ist die Destillation beendigt. Die Kolben werden von Neuem gefüllt und bei beginnender Destillation dieselben Vorlagen mit der schon übergegangenen Säure abermals vorgelegt. Nach viermaligem Abtreiben hat das Vitriolöl die erforderliche Concentration. Der in den Retorten bleibende Rückstand ist rothes, noch etwas Schwefelsäure enthaltendes Eisenoxyd (Colcothar, Bd. I. p. 390), verunreinigt durch kleine Mengen anderer Oxyde, welche sich schon als schwefelsaure Salze in der Vitriollösung oder Mutterlauge befanden. Die Ausbeute an rauchender Schwefelsäure beträgt zwischen 45 und 50 Procent vom Gewicht des entwässerten Eisenvitriols.

Es ist einleuchtend, daß vorstehendes Verfahren kein rationelles ist, da die Hälfte der im Eisenvitriol enthaltenen Schwefelsäure zersetzt wird und

verloren geht. Man destillirt daher weit zweckmäßiger **schwefelsaures Eisenoxyd**, aus Colcothar und englischer Schwefelsäure bereitet, wobei man das in dem Kolben zurückbleibende Eisenoxyd immer wieder benutzen kann. Häufig bringt man auch in die Vorlage englische Schwefelsäure und leitet in diese wasserfreie Schwefelsäure, die man durch Brennen von vollkommen entwässertem Eisenvitriol oder besser durch Erhitzen von schwefelsaurem Eisenoxyd erhält.

Das bei der Bereitung der Salpetersäure aus Chilisalpeter als Rückstand bleibende **zweifach schwefelsaure Natron** ($NaO, SO_3 + HO, SO_3$) wird gegenwärtig in Frankreich ebenfalls zur Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure benutzt. Bei der Destillation bleibt Glaubersalz und ein Theil des Wassers zurück, während ein Gemenge von wasserfreier Schwefelsäure mit Schwefelsäurehydrat übergeht.

Man hat auch in Frankreich angefangen, mit der Fabrikation von Borax die von rauchender Schwefelsäure zu verbinden. Zu diesem Zwecke destillirt man ein Gemenge von calcinirtem **Glaubersalz** und **Borsäure** und leitet die sich entwickelnden Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in englische Schwefelsäure.

Die rauchende Schwefelsäure ist ölartig, von bräunlich-gelber bis dunkelbrauner Farbe und stechendem Geruche nach schwefliger Säure. An der Luft raucht sie; beim Erhitzen giebt sie Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure. Ihr specifisches Gewicht = 1,86 — 1,92. Man benutzt sie fast nur noch zum Auflösen des Indigs. 4 Theile rauchender Schwefelsäure lösen 1 Theil Indig, während von der englischen 8 Theile dazu erforderlich sind. Bei Anwendung von englischer Schwefelsäure ist nicht nur der große Ueberschuß von Schwefelsäure verloren, sondern auch für die Zwecke der Färberei nachtheilig.

§. 153.

Englische oder gewöhnliche Schwefelsäure.

Geschichtliches und Allgemeines.

Die **englische oder gewöhnliche Schwefelsäure** besteht in ihrer höchsten Concentration aus $SO_3\ HO$, daher in 100 Theilen aus

SO_3	40	81,63
HO	9	19,37
	49	100,00

Von wem die Erfindung der Fabrikation der englischen Schwefelsäure herrührt, ist nicht mit Sicherheit bekannt. So viel steht fest, daß in der ersten

Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts bereits solche Säure in England durch das Verbrennen von Schwefel mit Salpeter fabrikmäßig dargestellt wurde. Cornelius Drebbel soll diese Bereitungsweise dort eingeführt haben, doch ist die erste sichere Nachricht darüber die Angabe von Dossie[1]), daß vor einigen Jahren ein Patent für diese Fabrikation erwirkt worden sei. Ein gewisser Ward wird als Derjenige bezeichnet, welcher diesen Industriezweig gegründet habe. Andererseits findet man die Angabe, Dr. Roebuck habe schon 1746 zu Birmingham Bleikammern errichtet; 1774 wurden die Bleikammern in Frankreich durch Holker zu Rouen eingeführt, 1802 in Oesterreich von Seite des Staates in Nußdorf bei Wien errichtet. Die Theorie des Processes ist bis auf die neuere Zeit im Dunkeln geblieben. Clément und Désormes suchten zuerst im Jahre 1806 zu zeigen, welche Rolle der Salpeter hierbei spielt. H. Davy glaubte 1812 den Schlüssel zur Erklärung des Processes in der Bildung gewisser Krystalle (aus schwefelsaurem Stickoxyd bestehend) gefunden zu haben, welche Ansicht auch bis auf die neueste Zeit herab fast allgemein angenommen blieb, bis Péligot zeigte, daß die Bildung dieser Krystalle nur eine zufällige, mit der Fabrikation in keinem nothwendigen Zusammenhange stehende sei.

§. 154.

Zur Erzeugung der englischen Schwefelsäure nach dem gebräuchlichen Verfahren sind nothwendig: 1) schweflige Säure, 2) irgend eine Oxydationsstufe des Stickstoffs, mit Ausnahme des Stickoxyduls, 3) Sauerstoff in Gestalt von atmosphärischer Luft, 4) eine genügende Menge Wasser. Diese vier Körper werden in geeigneten Räumen mit einander zusammengebracht, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß sie stets in dem gehörigen Verhältnisse vorhanden sind. Die Darstellung der Schwefelsäure erfordert großartige und kostspielige Anlagen, der so billige Preis der Schwefelsäure die sorgfältigste Fabrikation. Deshalb sind besonders drei Hauptpunkte bei der Fabrikation zu berücksichtigen:

a) in einem gegebenen Raume die möglichst größte Menge von Schwefelsäure zu erzeugen;

b) aus einem bestimmten Quantum Schwefel die größte Menge Schwefelsäure zu erzielen;

c) möglichst wenig der Oxydationsstufe des Stickstoffs — gegenwärtig nur Salpetersäure[2]) — zu verbrauchen.

---

[1]) Dossie, Elaboratory laid open 1758.

[2]) Früher wendete man salpetrige Säure an, welche man darstellte entweder durch Einwirkenlassen von Salpetersäure auf Stärkmehl, Melasse, Sägespäne, oder durch Anzünden eines Gemenges von Salpeter mit Schwefel.

Nach dem gegenwärtig üblichen Verfahren der Schwefelsäurefabrikation, nach welchem man schweflige Säure in Kammern leitet, in denen sich Salpetersäure in geeigneten Gefäßen befindet, ist wol kaum zu bezweifeln, daß folgende Processe stattfinden:

I. Durch die schweflige Säure wird die Salpetersäure in Untersalpetersäure zersetzt, die schweflige Säure geht dabei in Schwefelsäure über:

Schweflige Säure SO_2	geben	Untersalpetersäure NO_4
Salpetersäure NO_5, HO		Schwefelsäure NO_5, HO

II. Das vorhandene Wasser zerlegt die Untersalpetersäure in Salpetersäure und salpetrige Säure:

Untersalpetersäure $2\ NO_4$	geben	Salpetersäure NO_5, HO
Wasser HO		Salpetrige Säure NO_3

III. Durch die weitere Einwirkung des Wassers wird die salpetrige Säure in Salpetersäure und Stickoxydgas zerlegt:

Salpetrige Säure $3\ NO_3$	geben	Salpetersäure NO_5, HO
Wasser HO		Stickoxydgas $2\ NO_2$

IV. Durch die anwesende atmosphärische Luft wird das Stickoxyd zu Untersalpetersäure ($NO_2 + 2\ O = NO_4$) oxydirt.

Die Untersalpetersäure wird weiter zersetzt und bei fortwährend zuströmender schwefliger Säure ist der Proceß der Schwefelsäurebildung ein ununterbrochener. Die oben erwähnten Krystalle bilden sich nur bei fehlerhafter Leitung des Processes.

Da nun die Wirkung der Salpetersäure nicht darin besteht, daß sie den Sauerstoff der Schwefelsäure liefert, da sie nur den Sauerstoff der Luft der schwefligen Säure zuführen soll, so würde der Theorie nach eine kleine Menge Salpetersäure zur Production großer Mengen von Schwefelsäure dienen können. Man hat aber in der Praxis durch den Luftzug und durch Verunreinigung der Schwefelsäure stets Verluste an Salpetersäure, daher stets neue Salpetersäure dem Apparate zugeführt werden muß. Durch zweckmäßig angelegte Apparate hat man indessen den Verlust so weit erniedrigt, daß nur 6 Procent des angewandten Schwefels an Salpetersäure gebraucht werden.

§. 155.
Gang der Fabrikation.

Der jetzt allgemein zur Fabrikation der englischen Schwefelsäure angewendete Apparat besteht 1) aus dem zur Erzeugung der schwefligen Säure dienenden Ofen, 2) dem Systeme von Bleikammern, in welchen die Verbrennung der schwefligen Säure zu Schwefelsäure vor sich geht, 3) den Bleipfannen, in welchen die Säure bis zu 1,7 specifischem Gewicht, und 4) dem

Platinkessel, in welchem die Säure weiter concentrirt wird, 5) gehört noch zum vollständigen Betriebe die Kühlvorrichtung, vermittelst welcher die noch heiße Säure schnell in die Flaschen gefüllt werden kann.

Je nach der Ausführung unterscheidet man ein zweifaches Verfahren der Darstellung, nämlich

a) das periodische Verfahren, nach welchem man nach der älteren, gegenwärtig nicht mehr üblichen Methode ein Gemenge von Schwefel und Salpeter in verschlossenen Kammern (à combustion intermittente, à vaisseau clos) verbrannte;

b) das ununterbrochene, allein noch gebräuchliche Verfahren (à combustion continue, à courant d'air), wobei ununterbrochen schweflige Säure erzeugt wird und durch die nicht verschlossene Kammer ein Strom Luft geht.

§. 156.
Das ältere Verfahren.

Als man anfing, die Schwefelsäure nach dem Verfahren, das sich auf die Oxydation der schwefligen Säure mit Hülfe von Untersalpetersäure gründet, darzustellen, benutzte man Glasballons von 300 Liter Capacität. In diese Ballons, welche reihenweise, die Hälse nach außen gekehrt, standen, wurde Wasser gebracht. In dem fast horizontal stehenden Halse eines jeden Ballons befand sich ein Ziegelstein, auf den der Arbeiter einen rothglühenden mit einem Gemenge von Schwefel und Salpeter angefüllten Löffel brachte. Darauf wurde der Hals mit einem Spunde aus Holz verschlossen. Es trat sofort Bildung von Schwefelsäure ein. So unvollkommen in der Ausführung dieses Verfahren auch war, so war es doch durchaus rationell. Als die Consumtion der Schwefelsäure zunahm, war natürlich dieses Verfahren nicht mehr ausreichend und man bemühte sich, anstatt der Gefäße aus Glas solche aus anderem Material anzuwenden. Chaptal versuchte eine Kammer aus Mauerwerk, welche inwendig mit einem Kitt von Harz, Wachs und Terpentin überzogen war, jedoch ohne Erfolg. Ein besseres Resultat gaben große Kammern aus Blei (Bleikammern), die gegenwärtig auch allgemein in der Schwefelsäurefabrikation eingeführt sind. Nach der älteren Methode waren die Bleikammern sehr klein, erst nach und nach vergrößerten dieselben sich bis auf einen Inhalt von 5—10,000 Kubikfuß. Auf den Boden dieser Kammern brachte man eine einige Zoll hohe Wasserschicht; in der Wand befand sich eine Oeffnung, welche mit Hülfe einer Thüre geschlossen oder geöffnet werden konnte. Durch diese Thüre schob man einen eisernen Wagen, auf welchem sich mit Schwefel und Salpeter gefüllte flache eiserne Schalen befanden. Das Gemenge enthielt auf 80—88 Proc. Schwefel 12—20 Proc.

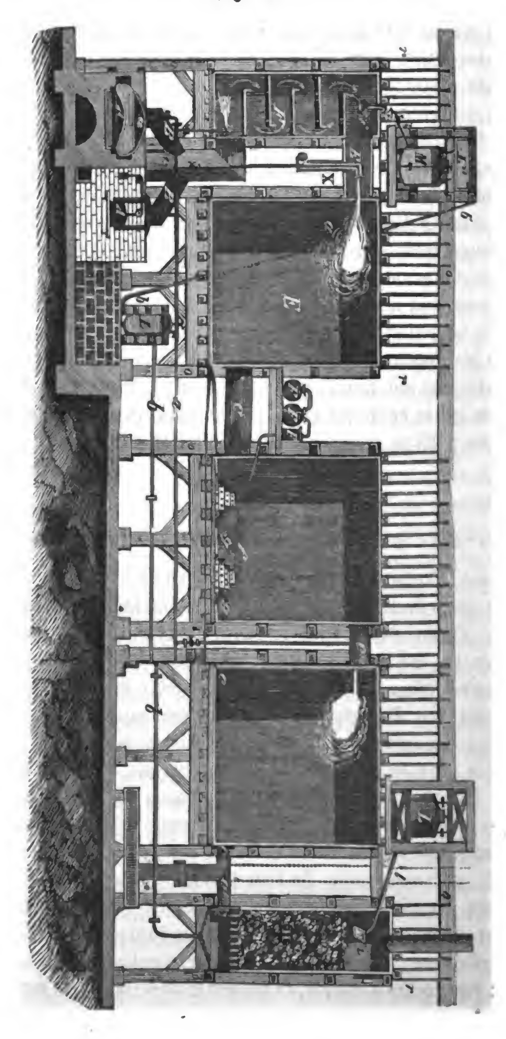
Salpeter. Das Gemenge wurde angezündet. Nachdem die Säure verdichtet war, wurde der Wagen herausgeschoben und der Proceß von Neuem begonnen. Auf solche Weise erhaltene Säure zeigte 40—50° B. Sie wurde in Bleikesseln bis auf 60° abgeraucht und so dann in gläsernen Retorten bis auf 66° concentrirt. 100 Theile Schwefel lieferten auf diese Weise 150, in seltenen Fällen 200 Theile Schwefelsäure.

Eine Verbesserung der Methode der Schwefelsäurefabrikation mit unterbrochener Verbrennung erfuhr dieselbe später dadurch, daß man, anstatt den Wagen anzuwenden, in das Innere der Bleikammer einen Ofen stellte, auf welchem sich flache eiserne Pfannen (Verbrennungsschalen, patères) befanden. Auf diese Schalen brachte man das Gemenge von Schwefel und Salpeter, oder auch blos Schwefel, wenn die Untersalpetersäure durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Melasse oder Stärkmehl erzeugt wurde. Nachdem der Schwefel verbrannt war und die Kammer sich mit Dämpfen von schwefliger Säure und salpetriger Säure angefüllt hatte, ließ man gespannte Wasserdämpfe in die Kammer treten. Während sich letztere verdichteten, schlug sich die Schwefelsäure mit nieder; der dadurch in der Kammer entstehende luftleere Raum wurde durch mit Hülfe von Klappen eindringende Luft unschädlich gemacht. Man erhielt nach dieser Methode eine Säure von 45 bis 50° B.

§. 157.
Das neuere Verfahren der Schwefelsäurefabrikation.

Die neuere Methode der ununterbrochenen Verbrennung wurde 1774 von einem Kattunfabrikanten in Rouen eingeführt und von Chaptal verbessert. Hierbei befindet sich der Ofen (Brenner), auf welchem das Verbrennen des Schwefels geschieht, außerhalb der Kammer. Der Boden dieses Ofens A (Fig. 51) ist von Eisenblech oder Gußeisen. Die bei der Verbrennung des Schwefels gebildete Wärme erzeugt in einem kleinen Dampfkessel den zum Betriebe nöthigen Wasserdampf. Ein zweiter mit Steinkohlen geheizter Dampfkessel liegt neben dem Brenner und dient als Reserve. Ein zweiter Brenner, in der Zeichnung im Aufrisse zu sehen, befindet sich neben dem ersten. Von jedem Brenner führt ein Blechrohr B die Verbrennungsgase in den Kanal C, D und von da in die kleinere erste Bleikammer E′ (petit tambour). In diese Kammer treten zugleich Wasserdämpfe ein, welche die Wechselwirkung zwischen diesen Gasen und der auf dem Boden der Kammer befindlichen, salpetersäurehaltigen Flüssigkeit und den Luftzug befördern. Aus der ersten Kammer (tambour) geht die schweflige Säure in den zweiten Tambour, in welchen Salpetersäure aus den Flaschen F,

Fig. 51.



F auf eine Terrasse von Steinzeug f, g fällt. Die Salpetersäure bietet auf diese Weise der schwefligen Säure eine große Oberfläche dar. In einigen Fabriken wendet man anstatt der flüssigen Salpetersäure Gemenge von Kali- oder Natronsalpeter mit Schwefelsäure an, aus denen sich Salpetersäure entwickelt. In diesem Falle stellt man auf die Schale, worauf die Verbrennung des Schwefels stattfindet, einen kleinen Kessel von Gußeisen, der die Mischung der Schwefelsäure mit dem Salpeter enthält.

Die in dem zweiten Tambour gebildete Schwefelsäure enthält Salpetersäure und Untersalpetersäure und geht durch ein Bleirohr in den ersten Tambour zurück, in welchem die schweflige Säure unter Mitwirkung der Wasserdämpfe die in der Schwefelsäure enthaltene Salpetersäure und Untersalpetersäure in Stickoxyd verwandelt, welches letztere sofort in Untersalpetersäure übergeht und mit den Verbrennungsgasen in die in der Zeichnung nicht angedeutete große Kammer F geht, in welche Dampfstrahlen von verschiedenen Seiten treten, die Gase mischen und das nöthige Wasser zuführen. Die nicht condensirten Gase treten in eine weitere Bleikammer, in welche wieder Dampfröhren einmünden.

Aus dem Gefäße L läuft concentrirte Schwefelsäure in einem dünnen Strahle in eine der Abtheilungen des Schaukelapparates i in dem mit Koks gefüllten Apparate H. Die auf diese Weise mit concentrirter Schwefelsäure benetzten Koks absorbiren die Untersalpetersäure und das Stickoxyd der aus dem letzten Tambour einströmenden Gase, welche sodann ins Freie gelangen. Die Schwefelsäure fließt aus dem Apparate H durch das Rohr b nach dem Bleikessel L und wird durch den Druck des gleichzeitig einströmenden Dampfes, ähnlich wie bei einem Monte-jus, nach dem Gefäß L'' gehoben; von da gelangt sie nach M und fällt von da in die Bleikammer herab. Die große Kammer ist am größten und liegt am tiefsten, so daß alle andern Kammern die in ihnen entstandene Schwefelsäure durch angebrachte Röhren dorthin entleeren können. Die Kammern haben keinen Boden, sondern stehen in flachen, aus starken Brettern verfertigten und mit Blei ausgefütterten Gefäßen von geringer Tiefe. Der Boden dieser Gefäße ist mit einer dünnen Schicht von concentrirterer Schwefelsäure (von 1,37 specifischem Gewicht) bedeckt, damit die einströmende salpetersäurehaltige Schwefelsäure die Bleiplatten nicht zerstört.

Die Säure, welche sich nun aus den verschiedenen Tambours des Apparates in den Bleikammern angesammelt hat (Kammersäure), wird von hier abgezogen, sobald sie ein specifisches Gewicht von 1,5 oder 50° B. erreicht hat. Dieses specifische Gewicht entspricht einem Gehalte von 66 bis 70 Procent Schwefelsäurehydrat. Säure von dieser Stärke ist am wenigsten

geneigt, schweflige Säure oder Stickoxyd zu absorbiren, während schwächere schweflige Säure, stärkere leicht Stickoxyd absorbirt.

Diese Säure wird entweder, wie z. B. bei der Sodafabrikation, der Darstellung von Stearinsäure, Salpetersäure, Eisenvitriol rc., sofort verwendet oder, wenn sie versendet werden soll, durch Abdampfen zur höchsten Concentration gebracht.

§. 158.

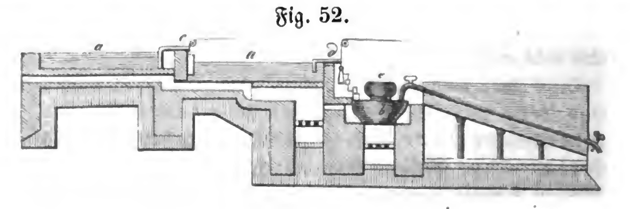
Concentration der Kammersäure.

Der Hauptzweck der Concentration der Kammersäure besteht darin, die Säure von dem überschüssigen Wasser zu befreien. Diese Operation zerfällt in zwei verschiedene Arbeiten. Die erste kann in Bleigefäßen ausgeführt werden, die zweite dagegen erfordert die Anwendung von Platin- oder Glasgefäßen. In Bleipfannen kann die Schwefelsäure nur bis zu einer gewissen Concentration gebracht werden, weil sonst das Blei angegriffen und sogar schmelzen würde. Schwache Schwefelsäure greift das Blei nur wenig an, concentrirte und siedende Säure dagegen bildet unter Entwickelung von schwefliger Säure schwefelsaures Bleioxyd. Manche Fabrikanten concentriren ihre Säure bis zu 60° B. in den Bleipfannen, andere nur bis zu 55°, noch andere nur bis zu 52° B.

Schwefelsäure von 15° B. siedet bei 104° C.
" " 25° B. " " 108° C.
" " 50° B. " " 145° C.
" " 60° B. " " 195° C.
" " 66° B. " " 310° C.

Die zur Concentration angewendeten Bleipfannen sind viereckig, weit und ziemlich flach und ruhen auf Eisenplatten, so daß sie nicht unmittelbar von dem Feuer getroffen werden. Ihre Aufstellung ist terrassenförmig (Fig. 52), so daß die erste, unter deren Vordertheil der Rost liegt, am niedrigsten steht, und die beiden übrigen durch die erwärmte Luft, die unter denselben fortströmt, erwärmt werden. Die Schwefelsäure wird daher in der

Fig. 52.

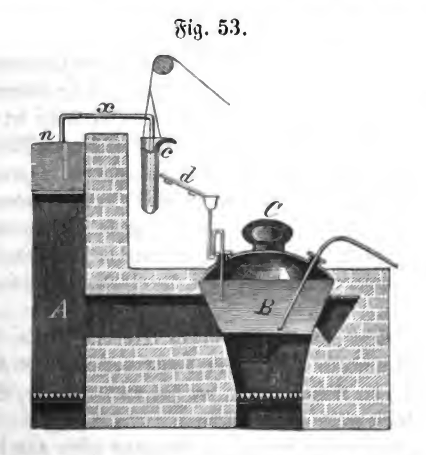


ersten Pfanne am stärksten, in der letzten Pfanne am schwächsten erhitzt. Die Säure darf in den Bleipfannen höchstens 8—12 Zoll hoch stehen.

Nachdem die Säure in den Bleipfannen bis zur erforderlichen Concentration gelangt ist, bringt man sie zur weiteren Concentration in Glas-, Steingut- oder Platingefäße. Früher wendete man allgemein große Retorten aus Glas oder Steingut von 25—30 Liter Capacität an, welche in der Zahl von 50—120 in einem Galeerenofen eingesetzt waren. Eine Retorte hielt durchschnittlich nicht mehr als fünf Destillationen an. Dort, wo in der Nähe der Schwefelsäurefabrik eine Glashütte sich befindet, welche die Glasretorten zu niedrigem Preise zu liefern im Stande ist, bedient man sich noch gegenwärtig mit Vortheil der Glasretorten zur Schwefelsäureconcentration.

Der jetzt fast allgemein übliche Platinkessel (Fig. 53) befindet sich neben den Bleipfannen; die Einrichtung ist so getroffen, daß die Feuerung

Fig. 53.

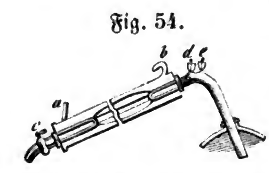


des Kessels mit dem Feuerraum A communicirt. Er wird von der Pfanne, in der das Niveau fast unveränderlich bei n ist, durch den Bleiheber x gespeist, dessen längerer Schenkel in ein Gefäß taucht, das mit Hülfe einer fixen Rolle bis über das Niveau n gehoben und auch wieder bis zur Rinne d niedergelassen werden kann. Sobald das erstere der Fall ist, steht die Schwefelsäure in der Pfanne und dem Gefäße in gleichem Niveau und der Heber ist geschlossen; wirkt aber der Heber gesenkt, so beginnt der Heber an zu spielen und die Säure fließt durch den Ausguß c und den Trichter d in den Kessel B. Der auf demselben befindliche Helm C mündet in das Schlangen-

rohr eines Kühlapparates, in welchem die überdestillirende verdünnte Säure verdichtet wird. Die condensirte Flüssigkeit besteht zuerst aus Wasser mit sehr wenig Säure. Sobald aber die Temperatur der siedenden Säure bis auf 310—320° gestiegen ist, verdichtet sich in dem Kühlapparate die concentrirteste Säure.

Um die bis zu 1,78 bis 1,80 specifischem Gewicht concentrirte Säure aus dem Kessel zu entfernen, bedient man sich des Breant'schen Hebers (Fig. 54); derselbe ist von Platin. Sein außerhalb des Kessels befindlicher Schenkel ist ungefähr 15 Fuß lang und mit einer 5 Zoll weiten kupfernen Röhre von 12 Fuß Länge versehen, welche bei a mit kaltem Wasser gefüllt wird, während das erwärmte Wasser bei b abfließt. Zur Vermehrung der Oberfläche des Hebers theilt sich das Hauptrohr in vier enge Röhren. Man füllt den Heber, indem man den Hahn bei c schließt, dann bei dem Kugelventile d und dem bei e Schwefelsäure eingießt; darauf gießt man zum luftdichten Verschluß in die Kugelventile etwas Schwefelsäure und öffnet den Hahn bei c, worauf die Schwefelsäure abfließt. Müßte man mit dem Abziehen der Säure warten, bis dieselbe sich in dem Kessel abgekühlt hätte, so würde man Zeit verlieren und der Kessel nicht in einem seinem hohen Preise entsprechenden Verhältnisse benutzt werden können. Die Säure tritt siedend heiß in den kürzeren Schenkel des Hebers, kühlt sich aber, während sie durch den längeren Schenkel fließt, ab und gelangt ziemlich erkaltet in die zur Versendung dienenden Krüge oder Ballons.

Fig. 54.



Ein Platinkessel, in welchem in 24 Stunden 80 Ctr. Schwefelsäure concentrirt werden können, wiegt mit dem Heber und Helm 162 Pfd. (der Kessel 126 Pfd., der Helm 12 Pfd., der Heber 20 Pfd., der Schwimmer ꝛc. 4 Pfd.) und kostet gegen 50,000 fl.

Bei zweckmäßiger Einrichtung des Apparates geben nach dem beschriebenen Verfahren 100 Pfd. Schwefel und 10—12 Pfd. Salpetersäure im günstigsten Falle 320, im Durchschnitte 310 Pfd. Schwefelsäure von 1,815 bis 1,83 specifischem Gewichte, welche Quantität 288 Pfund SO_3, HO von 1,848 specifischem Gewicht entspricht. Die berechneten Verhältnisse verlangen 306,25 Pfd.; es findet daher in der Praxis nur ein Verlust von 18,25 Pfd. oder von 6 Proc. statt.

Wird in dem Brenner stündlich 1 Ctr. Schwefel verbrannt, so braucht derselbe 2 Centner (= 4600 Kubikfuß) atmosphärischen Sauerstoff, um 4400 Kubikfuß schwefligsaures Gas zu bilden. Zur Bildung dieses Quan-

tums von schwefliger Säure müßten deshalb 8,5 Ctr. atmosphärische Luft in den Schwefelofen einströmen, welche $6^1/_2$ Ctr. (= 16,400 Kubikfuß) Stickstoff enthalten. Es ist ferner 1 Ctr. Sauerstoff nothwendig, um die schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen, daher strömen in die Kammern stündlich mindestens ein

21,000 Kubikfuß,
10,500 „

31,500 Kubikfuß Luft.

Der Inhalt der Kammern wird alle 24 Stunden 4—5 mal erneuert, wobei man rechnet, daß dabei 120—144 Pfd. Stickoxydgas verloren gehen. Auf je 1 Ctr. des verbrannten Schwefels rechnet man 250 Pfd. (= 125 Liter) Wasser, welche theils als flüssiges Wasser, theils in Gestalt von Wasserdämpfen in den Apparat gebracht werden.

Das technisch-chemische Aequivalent der gewöhnlichen englischen Schwefelsäure, das man bei technischen Operationen benutzt, ist 53,5.

§. 159.

Gewinnung der Schwefelsäure aus Schwefelkies.

Dort, wo der Schwefelkies in großer Menge sich findet und etwa viermal wohlfeiler ist als der Schwefel oder wo kiesige Erze zum Zweck der Metallausbringung geröstet werden müssen, ist es zuweilen sehr vortheilhaft, sich der hierbei erzeugten schwefligen Säure zur Schwefelsäurefabrikation zu bedienen. Zu Ocker bei Goslar am Harz verwendet man die schwefelkiesreichen Kupfererze des Rammelsberges, zu Davidsthal bei Falkenau in Böhmen den Schwefelkies. Die Oefen, in denen die Verbrennung der Kiese vor sich geht, müssen so beschaffen sein, daß eine Röstung stattfinden kann. Es ist auch vorgeschlagen worden, Wasserdämpfe über die erhitzten Kiese zu leiten, wobei Schwefelwasserstoffgas sich bildet, welches zu schwefliger Säure und Wasser verbrannt wird.

Die in England zum Rösten der kiesigen Erze angewendeten Oefen (*Kilns*, Fig. 55) sind aus feuerfestem Material construirt und bilden ein vierseitiges, bis zum Gewölbe über 12 Fuß hohes Prisma, das inwendig hohl ist und durch eiserne Reifen zusammengehalten wird. Eine Seite dieses Ofens hat ungefähr eine Länge von 6 Fuß. In diesem Gewölbe befinden sich zwei Oeffnungen, von denen die eine mit einem Schornsteine versehen ist und die andere mit den Bleikammern in Verbindung steht. Die vordere und die ihr gegenüberstehende Seite haben gleiche Einrichtung und sind mit verschiedenen Oeffnungen versehen. Die beiden anderen Seiten sind ganz ge-

Fig. 55.



schlossen. Die obere Oeffnung d dient zum Eintragen der in nußgroße Stücke zerschlagenen Kiese, die untere e dagegen, um das Röstproduct aus dem Ofen zu entfernen. Soll der Ofen in Betrieb gesetzt werden, so wird zuerst seine Verbindung mit den Bleikammern aufgehoben und das Innere des Ofens so weit geheizt, daß die später aufzugebenden Kiese sich entzünden und zu verbrennen fortfahren. Sobald der Ofen mit den Kiesen beschickt ist, wird der Schornstein abgeschlossen und die Communication mit den Bleikammern hergestellt. Die kleinen Oeffnungen c, c, c gestatten, mit Hülfe von eisernen Krücken die Kiese vor dem Zusammenbacken zu bewahren und ein gleichförmiges Niedergehen derselben zu bewirken. Erzeugt man das zum Betriebe erforderliche Stickoxydgas mittelst Salpeter, so werden die Tröge oder Pfannen, welche das Gemenge des Schwefels mit dem Salpeter enthalten, durch Oeffnungen bei f, f eingeschoben.

Man benutzt zum Rösten der Kiese auch niedrige Schachtöfen mit quadratischem Schacht, der sich nach oben erweitert, so daß er bei einer Höhe von 4½ Fuß unten 2 Fuß, oben 3 Fuß 9 Zoll innere Seitenlänge besitzt. Die Röstung geht, ohne Anwendung von Brennmaterial, ununterbrochen vor sich. In jedem Ofen werden innerhalb 24 Stunden 10—11 Kubikfuß Erze geröstet, von welchen je 100 Pfd. 79 Pfd. Schwefelsäure liefern. Da die Schwefelkiese stets arsenikhaltig sind, so ist die so dargestellte Schwefelsäure mit arseniger Säure verunreinigt. Die harzer Kammersäure enthält in 10,000 Theilen 11 bis 14 Theile arsenige Säure. Um sie davon und gleichzeitig auch von dem vorhandenen schwefelsauren Bleioxyd zu befreien, leitet man durch ein Bleirohr Schwefelwasserstoffgas in die Säure, wodurch ein Niederschlag, aus Schwefelarsenik und Schwefelblei bestehend, sich bildet. Geringe Mengen von arseniger Säure bleiben allerdings in der Schwefelsäure zurück und können auf die weiter unten anzugebende Art entfernt werden.

§. 160.
Andere Arten der Schwefelsäuredarstellung.

Das gebräuchliche Verfahren, Schwefelsäure mit Hülfe von Bleikammern zu fabriciren, ist von den meisten Schwefelsäurefabrikanten als das für

den großen Maßstab am meisten geeignete anerkannt und ausschließlich im Gebrauch. Trotzdem hat man in neuerer Zeit vielfache Vorschläge gemacht, die Bleikammern zu ersetzen. So schlägt Leyland vor, anstatt dieser Kammern aus Steinen construirte Kammern zu benutzen; die dazu verwendeten Steine sollen in ihrer Masse dem Steinzeuge ähnlich und im Innern möglichst verglast sein, weil sie in diesem Zustande der Säure am besten widerstehen. Als Cement zur Verbindung der Steine wird eine Mischung von Schwefel mit Kieselsand angewendet, welche bei ihrer Anwendung bis über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt wird. An solchen Theilen der Kammer, wo die Temperatur bis zum Schmelzpunkte des Schwefels steigen kann, wird dieser Cement nicht angewendet; solche Theile sind daher in der gewöhnlichen Weise aus Blei, Eisen oder Stein herzustellen. Zur Construction der Schwefelsäurekammern können mit Anwendung desselben Cementes auch natürliche Steine, wie Granit, Sandstein und Basalt, benutzt werden, indem man denselben durch mechanische Bearbeitung (bei Granit und Sandstein) oder durch Schmelzen und Gießen in Formen (bei Basalt) die passende Form ertheilt. Es sollen sich auch aus Sand und Schwefel künstliche Steine behufs der Herstellung von Schwefelsäurekammern bilden lassen, etwa in dem Verhältnisse von 1 Theil Schwefel auf 3 Theile Sand.

Andere Vorschläge beziehen sich auf die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure ohne Kammern überhaupt. Peregrine Philipps sucht die Vereinigung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff der Luft dadurch zu bewirken, daß er beide, in geeigneten Verhältnissen mit einander gemischt, mittelst einer Luftpumpe durch erhitzte Röhren treibt, welche aus Porcellan, Platin oder anderen Materialien, welche in der Hitze durch schwefelsaures Gas nicht angegriffen werden, verfertigt sein können. In diese Röhren wird Platindraht oder fein zertheiltes Platin gebracht. Nachdem dieselben bis zur starken Gelbglühhitze erhitzt worden sind, leitet man das Gasgemenge hindurch. Es bildet sich augenblicklich schwefelsaures Gas, welches schnell absorbirt wird, sobald es mit Wasser in Berührung kommt. Die vollständige Verdichtung des Schwefelsäuredampfes geschieht in kreisförmigen Kammern aus Sandstein, welche ungefähr 8 Fuß im Durchmesser haben und 30 Fuß hoch sind; sie sind inwendig mit Bleiblech überzogen und bis nahe an die obere Mündung mit Quarzstückchen angefüllt: die Quarzstücke sind mit einer siebförmig durchlöcherten Bleiplatte bedeckt, durch welche Wasser oder verdünnte Schwefelsäure fließt. Durch diesen Apparat werden die Schwefelsäuredämpfe geleitet. Wenn die Flüssigkeit hinreichend gesäuert ist oder kein schwefelsaures Gas mehr verschluckt, zieht

man sie durch einen im Boden der Kammer angebrachten Hahn ab und concentrirt sie auf gewöhnliche Weise. Kuhlmann hat, als er die Methode von Philipps im Großen versuchte, gefunden, daß das Platin nach einiger Zeit seine Wirksamkeit verliere.

Eine von Schneider (1848) erfundene Methode der Schwefelsäurefabrikation aus Rohschwefel, ohne Bleikammer und Salpetersäure, scheint darin zu bestehen, daß schweflige Säure, mit Luft und Wasserdämpfen gemengt, durch ein System von glühenden Steingutröhren geleitet wird, in denen sich „besonders präparirter Bimsstein" befindet. Es liegt nahe, unter der Präparation des Bimssteins eine Verplatinirung zu vermuthen, so daß das Schneider'sche Mittel eine Art wohlfeiler Platinschwamm wäre. Laming (1849) schlägt vor, den Bimsstein durch Auskochen mit Schwefelsäure, Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser, Versetzen mit 1 Proc. Braunstein und Ausglühen des Gemenges zu präpariren. Gautier (1853) machte den Vorschlag, zur Fabrikation von Schwefelsäure in einem Gemenge von Luft und schwefligsaurem Gase den elektrischen Lichtbogen zwischen Platinspitzen durch eine kräftige galvanische Batterie hervorzubringen.

Weit wichtiger, als die vorstehenden Vorschläge, sind die 1852 von Wöhler und Mahla[1]) veröffentlichten Versuche über die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Sauerstoffgas. Ein getrocknetes Gemenge von 2 Volumen schwefliger Säure und 1 Volumen Sauerstoffgas oder auch atmosphärischer Luft wurde über in einem Glasrohr zum schwachen Glühen erhitztes Oxyd geleitet. Kupferoxyd, Eisenoxyd und Chromoxyd veranlaßten sofort die Bildung dicker weißer Nebel von Schwefelsäure. Besonders wirksam erwies sich ein durch Fällen bereitetes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd; unbegrenzte Mengen der Gase scheinen durch diese Oxyde zu Schwefelsäure vereinigt werden zu können.

Hahner[2]) wendet ein neues Princip in der Schwefelsäuredarstellung an; er oxydirt nämlich die schweflige Säure bei Gegenwart von Wasserdämpfen durch Chlor:

Schweflige Säure SO_2	= 32	geben	Schwefelsäure SO_3, HO	= 49
Wasserdämpfe 2 HO	= 18		Salzsäure Cl H	= 36,5
Chlor Cl	= 35,5			
	85,5			85,5

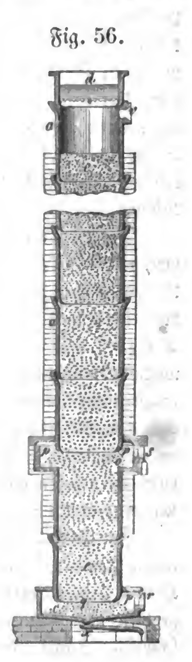
[1]) Wöhler und Mahla, Ann. der Chemie u. Pharm. LXXXI. p. 235.
[2]) W. Hahner, Wagner's Jahresbericht 1855. p. 49.

Das Chlor wird aus der bei der Sodafabrikation entstehenden Salzsäure erzeugt. Soll die Schwefelsäure wieder zur Zersetzung von Kochsalz dienen, so braucht sie begreiflicher Weise nicht von der Salzsäure befreit zu werden.

§. 161.

W. Petrie erhielt 1855 einen Apparat zur Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure ohne Bleikammer und Salpetersäure für England patentirt. Fig. 56 zeigt denselben im Durchschnitte. Er besteht aus einer aus Steinzeug oder emaillirtem Gußeisen gebildeten Säule, die mit kleinen Kieselsteinen c angefüllt ist. d ist ein Wasserreservoir, dessen poröser Thonboden e auf der unteren Seite gekerbt ist, damit das durchsickernde Wasser gleichmäßig heruntertropft und sich auf der Oberfläche der Steine vertheilt. Durch r strömt Luft ein und in der Säule nach oben. Ungefähr 6 Fuß höher bei s strömt ein bis auf 300° erhitztes Gemenge von schwefliger Säure und Luft ein. Die Kieselsteinschicht erstreckt sich noch etwa 60 Fuß höher. Indem diese Gase in der Säule steigen, bildet sich durch Vermittelung der Oberfläche der Steine Schwefelsäure, welche sofort von dem herabrinnenden Wasser aufgenommen wird. Beim weiteren Abwärtsströmen verliert die Säure durch die Hitze das überschüssige Wasser und fließt bei x concentrirt ab. Die durch r einströmende Luft befördert einerseits die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, andererseits kühlt sie die Schwefelsäure in den unteren Theilen der Säule ab.

Fig. 56.



§. 162.

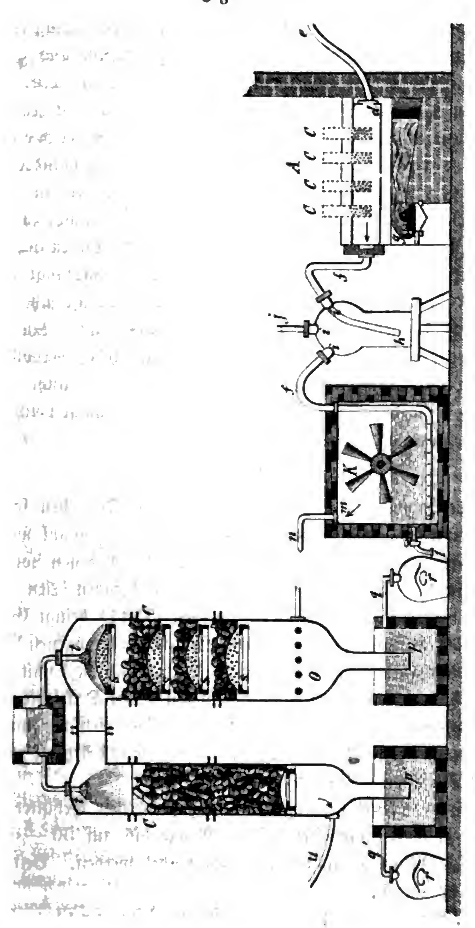
Dem von Persoz (1856) neuerdings beschriebenen Verfahren der Schwefelsäuredarstellung liegen folgende zwei Reactionen zu Grunde: 1) Oxydation der schwefligen Säure durch Salpetersäure, indem man die schweflige Säure entweder in bis auf 100° erhitzte Salpetersäure leitet, welche vorher mit dem vier- bis sechsfachen Volumen Wasser verdünnt wurde, oder in eine Mischung von einem salpetersauren Salze mit Salz-

säure, wodurch sich nun Chlorunteralpetersäure $N\ Cl_2\ O_2$ bildet; 2) die Dämpfe der Untersalpetersäure oder Chlorunteralpetersäure werden wieder mittelst des Sauerstoffs der Luft unter Mitwirkung von Wasserdämpfen zu Salpetersäure oxydirt, welche man darauf wieder zur Oxydation von schwefliger Säure verwendet. Das Verfahren von Persoz soll folgende Vortheile bieten: 1) es macht die Bleikammern überflüssig; 2) es läßt sich schweflige Säure beliebigen Ursprungs anwenden, wenn sie auch mit Stickstoff, Kohlensäure und anderen Gasen gemengt ist. Die schweflige Säure läßt sich daher nicht nur durch Verbrennung von Schwefel und Rösten von Schwefelmetallen, sondern auch auf die Weise erzeugen, daß man Eisen-, Kupfer- und Zinkvitriol bei erhöhter Temperatur der Einwirkung von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohle oder organischen Substanzen aussetzt, wobei schweflige Säure sich entwickelt und ein Metall oder ein Oxyd zurückbleibt, so daß sich mit der Schwefelsäurefabrikation auch die Gewinnung gewisser Metalle verknüpfen läßt; 3) es wird immer wieder die nämliche Salpetersäure benutzt.

Der Apparat kann auf verschiedene Weise construirt sein, ist aber immer, wie Fig. 57 zeigt, aus drei Haupttheilen zusammengesetzt. In A wird die schweflige Säure erzeugt. In dem Theil B tritt die schweflige Säure mit der gehörig verdünnten Salpetersäure bei geeigneter Temperatur zusammen. Der Theil C ist eine Art Schornstein, in welchen alle Gase, die sich der Einwirkung in B entziehen, durch Oeffnungen o einströmen, dort auf einander reagiren und Salpetersäure bilden, welche, mit etwas Schwefelsäure vermischt, von dem Behälter p aufgenommen wird. Die übrigen Gase (überschüssig angewendete Luft, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure) werden, indem sie durch die porösen und feuchten Körper, die sich in dem Schornsteine befinden, steigen, von den letzten Säuretheilchen befreit und gelangen in die Atmosphäre.

Zur Verbrennung des Schwefels wendet man gußeiserne Cylinder oder irdene Retorten d an, welche den Gasretorten ähnlich sind und durch den Herd g geheizt werden. Durch das Rohr e wird mittelst eines Cylindergebläses oder Ventilators Luft in die Retorte getrieben, während die erzeugte schweflige Säure durch das Rohr f zur Salpetersäure, worin sie oxydirt werden soll, geleitet wird. Um das unvermeidliche Fortführen des Schwefels durch den Luftstrom unmöglich zu machen, wendet man ein Verbrennungssystem an, welches im Princip den Grundsätzen der Beleuchtung sich nähert. In dem oberen Theile der Retorte befinden sich nämlich Röhren aus porösem Thon, welche an ihren unteren Enden im Innern der Retorte verschlossen sind, während das obere, außerhalb der Retorte befindliche, Ende offen ist. Diese Röhren werden mit Schwefel gefüllt. Der Schwefel schmilzt und sickert durch die poröse Röhre und entzündet sich endlich. So ist jede Röhre

Fig. 57.



nun im Innern mit einer Flamme umgeben, welche durch die hereingeblasene Luft und durch das Durchsickern des Schwefels unterhalten wird. Das Rohr f führt, ehe es in den Mischungsapparat B gelangt, in eine große

Woulff'sche Flasche b, welche durch das mit einem Hahne versehene Luftrohr j Luft erhält; durch das Rohr f geht dann alle Säure und die Luft in den Apparat B, in welchem sich die durch ein Rad k in Bewegung erhaltene verdünnte Salpetersäure befindet. Der Behälter B besteht aus zwei Stücken, so daß er mit Leichtigkeit auseinandergenommen werden kann. Durch den Hahn l kann er entleert werden. Von der Oeffnung m aus geht ein Rohr n nach dem unteren Theile des Schornsteins C, welcher der Regenerator der Salpetersäure genannt werden könnte. Unten mündet der Apparat in das Gefäß p; die sich ansammelnde Salpetersäure läuft in die Gefäße r. Durch die Oeffnungen o wird durch mehrere Röhren Dampf zugeführt. In dem einen Regenerator C befinden sich durchlöcherte Abtheilungen s, durch welche die Säuredämpfe nach oben steigen. Oben empfängt der Apparat durch das Rohr t Wasser, welches mit Hülfe einer Brause sich auf der ganzen Oberfläche vertheilt und die Salpetersäure aufnimmt. Ein zweiter Apparat C, welcher mit dem ersten in Verbindung steht, vervollständigt die Säureabsorption; von diesem Apparat begeben sich die nicht absorbirbaren Gase durch u in das Freie. Aus dem Gefäße p' sammelt sich die verdichtete Schwefelsäure in dem links stehenden Gefäße an.

§. 163.

Um die Schwefelsäure aus dem Gyps und ähnlichen schwefelsauren Salzen darzustellen, sind schon unzählige Vorschläge gemacht worden, ohne daß es bis jetzt gelungen wäre, nur eines der verschiedenen vorgeschlagenen Verfahren in die Praxis einzuführen. Im Folgenden seien einige dieser Vorschläge näher angeführt: Tilghmann (1847) bringt Gypsstücke in einem vertikal stehenden, inwendig mit Magnesit überzogenen Thoncylinder zur starken Rothglühhitze, leitet durch den Boden und die damit verbundenen glühenden Thonröhren Wasserdämpfe und durch den Deckel die gasförmigen Zersetzungsproducte — nämlich Sauerstoff, Schwefelsäure und schweflige Säure — nach den Bleikammern. In der Retorte soll Aetzkalk zurückbleiben; in gleicher Weise wird Bittersalz behandelt.

Shanks (1855) bringt in einen steinernen Behälter gepulverten Gyps und Chlorblei und eine größere Menge bis auf 50—60° erhitztes Wasser. Die Mischung muß tüchtig umgerührt werden. Beide Salze zersetzen sich sehr schnell:

Gyps CaO, SO_3 $+ 2 HO = 86$	geben	Chlorcalcium $Ca Cl = 55{,}5$
Chlorblei $Pb Cl = 139{,}2$		Schwefels. Bleioxyd $PbO, SO_3 = 151{,}7$
		Wasser $2 HO = 18$
225,2		225,2

Das Chlorcalcium bleibt aufgelöst, während das schwefelsaure Bleioxyd einen Niederschlag bildet, welchen man, nachdem das Chlorcalcium getrennt wurde, mit Salzsäure und zwar, um eine vollständige Zersetzung zu bewirken, mit mehr als einem Aequivalente behandeln muß:

Schwefelsaures Bleioxyd PbO, SO_3 } geben { Chlorblei $Pb\,Cl$
Salzsäure ClH } geben { Schwefelsäure SO_3, HO.

Die Mischung wird umgerührt und bis auf etwa 60° erhitzt, wobei Chlorblei sich am Boden ansammelt und die Schwefelsäure in die Lösung übergeht. Die Schwefelsäure wird auf die gewöhnliche Weise concentrirt. Das Chlorblei dient wieder zur Zersetzung von schwefelsaurem Kalk.

Das nämliche Verfahren ist von v. Seckendorff verbessert und ausführlich beschrieben worden [1]). Zur Concentration der so erhaltenen verdünnten Schwefelsäure empfiehlt v. Seckendorff eine neue Methode, welche das Eindampfen in Blei- und Platingefäßen überflüssig macht. Es wird das Wasser der schwachen Kammersäure benutzt, um gleichzeitig der Kammer einen Theil der nöthigen Wasserdämpfe zuzuführen, so daß die Dampfkessel unter den Kammern zum Theil erspart werden können. Zu diesem Zwecke bedient man sich eines gußeisernen Gefäßes, in welchem eine eiserne Retorte, am besten mit flachem Boden, so eingemauert wird, daß das Feuer sowol den unteren, als auch den oberen Theil derselben bestreicht; darauf wird die Retorte mit schwefelsaurem Bleioxyd, Sand, feingemahlenem Gyps oder irgend einem Körper gefüllt, welchen die Schwefelsäure in der Hitze nicht zersetzt; in die Retorte bringt man so viel Kammersäure, daß dieselbe mit dem Inhalte der Retorte einen dicken Brei bildet. Das anfangs schwache Feuer wird nach und nach verstärkt. Die anfangs entweichenden Wasserdämpfe werden durch ein Bleirohr den Kammern zugeführt, die später erscheinende concentrirte Säure aber in Glas- oder Thongefäßen aufgefangen. Auf diese Weise wird eine sehr reine, eisenfreie und ganz concentrirte Säure gewonnen und die eiserne Retorte nur sehr wenig angegriffen.

Hierbei ist auch des von Payen vorgeschlagenen Verfahrens zu gedenken, die Kammersäure zu concentriren und sie zugleich von der Untersalpetersäure zu befreien dadurch, daß man die Verbrennungsgase aus dem Brenner, aus schwefliger Säure und heißer Luft bestehend, über die Säure und dann erst in die Bleikammer gehen läßt. Dabei nehmen die Gase Wasser aus der Säure auf, durch die gegenseitige Einwirkung von schwefliger Säure und Untersalpetersäure wird ferner Stickoxydgas gebildet, das mit der schwefligen

---

[1]) Wagner's Jahresbericht 1855. p. 54.

Säure in die Bleikammer geht. Die Schwefelsäure verliert mithin Wasser und Untersalpetersäure, wird daher concentrirt und gereinigt.

§. 164.

Köhsel (1856) schlägt vor, die Fabrikation der Schwefelsäure aus Gyps auf folgende Weise auszuführen: 1) Es wird ein Gemenge von Gyps und Kohlenstaub in Cylindern geglüht, wodurch kohlensaures Gas sich entwickelt und Schwefelcalcium als Rückstand bleibt:

Gyps	CaO, SO_3	= 68 oder 86	geben	Schwefelcalcium	CaS	= 36
Kohle	$2\,C$	= 12		Kohlensäure	$2\,CO_2$	= 44
		98				80
				2 Aequivalente Wasser		18
						98

2) Das sich entwickelnde Kohlensäuregas strömt durch eine Reihe luftdicht verschlossener Gefäße, in welchen sich das durch frühere Operationen gewonnene Schwefelcalcium nebst der hinreichenden Menge Wasser befindet. Diese Gefäße werden durch die abfallende Hitze des Calcinirofens erhitzt. Es bildet sich darin kohlensaurer Kalk, während Schwefelwasserstoffgas entweicht:

Schwefelcalcium	CaS	= 36	geben	Kohlensauren Kalk	CaO, CO_2	= 50
Wasser	HO	= 9		Schwefelwasserstoffgas	SH	= 17
Kohlensäure	CO_2	= 22				
		67				67

3) Das Schwefelwasserstoffgas wird sofort verbrannt und die hierdurch erzeugte schweflige Säure und der Wasserdampf in die Bleikammer geleitet (vergleiche Seite 232). Der weitere Arbeitsgang ist mit dem gewöhnlichen übereinstimmend.

Margueritte (1855) gewinnt die Schwefelsäure aus Gyps auf folgende Weise: Er zersetzt phosphorsaures Bleioxyd durch Salzsäure und glüht die erhaltene Phosphorsäure mit schwefelsaurem Kalk, wobei phosphorsaurer Kalk sich bildet und wasserfreie Schwefelsäure ausgetrieben wird. Den phosphorsauren Kalk zersetzt man durch Kochen mit Wasser und dem vorher erhaltenen Chlorblei, wobei man wieder phosphorsaures Bleioxyd erhält. Nach diesem Verfahren geht die Salzsäure in Form von Chlorcalcium verloren. Vortheilhafter ist es vielleicht, anstatt des Gypses Schwerspath anzuwenden, indem hierbei das werthvolle Chlorbarium sich bildet. Die Salzsäure wird entweder als Nebenproduct der Sodafabrikation oder

durch Erhitzen von Chlormagnesium gewonnen. Letzteres gelingt namentlich, wenn man das Chlormagnesium mit Thon mischt, welcher das zur Zersetzung in Magnesia und Salzsäure erforderliche Wasser liefert.

§. 165.

Reinigung der Schwefelsäure.

Die gewöhnliche englische Schwefelsäure ist nicht rein, sondern enthält gewöhnlich kleine Mengen von Blei und Eisen, häufig auch Salpetersäure und Arsensäure. Früher waren ihr auch fremde Salze zuweilen in solcher Menge beigemischt, daß ihr specifisches Gewicht sich bis auf 1,9 erhöhete. Man entdeckt diese Verunreinigung durch Verdampfen der Säure in einem Platinschälchen und Wiegen des Rückstandes. Bei einer normal bereiteten Schwefelsäure darf dieser Rückstand nicht mehr als 0,1 Procent betragen. Das schwefelsaure Bleioxyd ist beim Verdünnen der Säure mit etwa 3 Theilen Wasser zu erkennen, bei welcher Verdünnung es sich als weißer Niederschlag ausscheidet. Das Vorhandensein von Salpetersäure und schwefelsaurem Stickoxyd ist nachtheilig für die Bereitung von Salzsäure, indem es dieselbe mit freiem Chlor verunreinigt, und für die Auflösung von Indig, weil das Indigblau durch Salpetersäure vollkommen zerstört wird. Eine Verunreinigung der Schwefelsäure mit Salpetersäure ist zu vermuthen, wenn sie völlig farblos erscheint. Die Salpetersäure läßt sich aus der Schwefelsäure auf verschiedene Weise entfernen, so z. B. einfach durch Erhitzen der Säure bis nahe auf ihren Siedepunkt mit etwas Stärkmehl, Zucker oder Papier, bis die entstehende bräunliche Färbung verschwindet, oder auch durch Erhitzen mit etwas Schwefel, wobei sich schweflige Säure bildet, welche zersetzend auf die Salpetersäure einwirkt. Von dem schwefelsauren Stickoxyd befreit man die concentrirte Schwefelsäure dadurch, daß man sie mit 0,1 — 0,5 Procent schwefelsaurem Ammoniak erhitzt (3 NO_2 und 2 NH_3 geben 6 HO und 5 N). Da die mit Stickstoffoxyd und Salpetersäure verunreinigte Schwefelsäure in der Hitze Platin angreift, so ist es zweckmäßig, schon bei dem Eindampfen in den Bleipfannen etwas schwefelsaures Ammoniak hinzuzusetzen.

Das Eisen findet sich in der Schwefelsäure als wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd, das sich beim ruhigen Stehen der Säure als weißer Bodensatz abscheidet, aber beim Verdünnen der Säure mit Wasser verschwindet. Um arsenhaltige Schwefelsäure leicht vom Arsenik zu befreien, leitet man nach Buchner durch die erhitzte Schwefelsäure einen wässerigen Strom von salzsaurem Gase, wodurch alles Arsenik als Chlorarsenik entweicht. J. Löwe hatte schon früher empfohlen, die concentrirte Schwefelsäure bei gutem Luft-

zuge zu erhitzen und unter stetem Umrühren kleine Portionen von Kochsalz einzutragen, wo sich alles Arsenik als Chlorarsenik verflüchtigt.

§. 166.

Eigenschaften und Anwendung der Schwefelsäure.

Die höchst concentrirte englische Schwefelsäure SO_3, HO enthält 18,46 Procent Wasser und hat ein specifisches Gewicht von 1,845 und ist eine im reinen Zustande vollkommen farblose Flüssigkeit, welche aber gewöhnlich durch zufällig hineingerathene Staubtheilchen gelblich oder bräunlich gefärbt ist. Ihre Consistenz ist eine dickflüssige und ölartige. Sie zerstört viele organische Stoffe unter Abscheidung von Kohle, raucht nicht an der Luft und ist in so hohem Grade hygroskopisch, daß sie nach und nach das Fünfzehnfache ihres Volumens Wasser anzuziehen vermag. Mit Wasser gemischt entbindet sie große Mengen von Wärme.

5 Liter (= 5 Kilogr.) Wasser von 10° C., mit folgenden Mengen englischer Schwefelsäure gemischt, erzeugen ein Gemisch von

Englische Schwefelsäure.	Temperatur.
0,5 Kilogr.	25°
1 „	37°
2 „	53°
3 „	62°
4 „	75°
5 „	95°
6 „	105°
7 „	113°
8 „	119°
9 „	123°
10 „	125°
12,5 „	130°
15 „	129°
17,5 „	127°
20 „	120°

Die Schwefelsäure besitzt unter allen flüchtigen Säuren die größte Verwandtschaft zu den Basen und treibt beim Erhitzen alle übrigen flüchtigen Säuren aus ihren Salzen aus; dagegen wird die Schwefelsäure aus ihren Salzen in der Glühhitze ausgetrieben durch Kieselsäure, Borsäure und Phosphorsäure. Der Siedepunkt der höchst concentrirten Säure liegt bei 326°. Der Siedepunkt der Schwefelsäure steht zu ihrem specifischen Gewicht in folgender Beziehung:

Specifisches Gewicht.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.	Siedepunkt.
1,850	326°	1,849	318°
1,848	310°	1,847	301°

Specifisches Gewicht.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.	Siedepunkt.
1,845	293°	1,744	204°
1,842	284°	1,730	198°
1,838	277°	1,715	194°
1,833	268°	1,699	190°
1,827	260°	1,684	186°
1,819	253°	1,670	182°
1,810	245°	1,650	177°
1,801	240°	1,520	143°
1,791	230°	1,408	127°
1,780	224°	1,300	116°
1,769	217°	1,200	107°
1,757	212°	1,100	103°

Tabelle über den Gehalt der englischen Schwefelsäure an wasserfreier Schwefelsäure bei verschiedenem specifischen Gewicht und 15,5° Temperatur:

Schwefelsäurehydrat.	Specifisches Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Schwefelsäurehydrat.	Specifisches Gewicht.	Wasserfreie Säure.
100	1,8485	81,54	76	1,6630	61,97
99	1,8475	80,72	75	1,6520	61,15
98	1,8460	79,90	74	1,6415	60,34
97	1,8439	79,09	73	1,6321	59,55
96	1,8410	78,28	72	1,6204	58,71
95	1,8376	77,40	71	1,6090	57,89
94	1,8336	76,65	70	1,5975	57,08
93	1,8290	75,83	69	1,5868	56,26
92	1,8233	75,02	68	1,5760	55,45
91	1,8179	74,20	67	1,5648	54,63
90	1,8115	73,39	66	1,5503	53,82
89	1,8043	72,57	65	1,5390	53,00
88	1,7962	71,75	64	1,5280	52,18
87	1,7870	70,94	63	1,5170	51,37
86	1,7774	70,12	62	1,5066	50,55
85	1,7673	69,31	61	1,4960	49,74
84	1,7570	68,49	60	1,4860	48,92
83	1,7465	67,68	59	1,4060	48,11
82	1,7360	66,86	58	1,4660	47,29
81	1,7245	66,05	57	1,4560	46,58
80	1,7120	65,23	56	1,4460	45,68
79	1,6993	64,42	55	1,4360	44,85
78	1,6870	63,60	54	1,4265	44,03
77	1,6750	62,78	53	1,4170	43,22

Schwefelsäurehydrat.	Specifisches Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Schwefelsäurehydrat.	Specifisches Gewicht.	Wasserfreie Säure.
52	1,4073	42,40	26	1,1876	21,20
51	1,3977	41,58	25	1,1792	20,38
50	1,3884	40,77	24	1,1706	19,57
49	1,3788	39,95	23	1,1626	18,75
48	1,3697	39,14	22	1,1549	17,94
47	1,3612	38,32	21	1,1480	17,12
46	1,3530	37,51	20	1,1410	16,31
45	1,3440	36,69	19	1,1330	15,49
44	1,3345	35,88	18	1,1246	14,68
43	1,3255	35,06	17	1,1165	13,86
42	1,3165	34,25	16	1,1090	13,05
41	1,3080	33,43	15	1,1019	12,23
40	1,2999	32,61	14	1,0953	11,41
39	1,2913	31,80	13	1,0887	10,60
38	1,2826	30,98	12	1,0809	9,78
37	1,2740	30,17	11	1,0743	8,97
36	1,2654	29,35	10	1,0682	8,15
35	1,2572	28,54	9	1,0614	7,34
34	1,2490	27,72	8	1,0544	6,52
33	1,2409	26,91	7	1,0477	5,71
32	1,2334	26,09	6	1,0405	4,89
31	1,2260	25,28	5	1,0336	4,08
30	1,2184	24,46	4	1,0268	3,26
29	1,2108	23,65	3	1,0206	2,446
28	1,2032	22,83	2	1,0140	1,63
27	1,1956	22,01	1	1,0074	0,8154

§. 167.

Die Schwefelsäure findet eine außerordentlich ausgedehnte und manchfache Anwendung, davon sei angeführt: zur Darstellung vieler Säuren (Salpetersäure, Salzsäure, schweflige Säure, Kohlensäure, Weinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure, Phosphorsäure), zur Bereitung des Chlors, der Stearinkerzen (zum Zersetzen der Kalkseife), des Phosphors (zum Zersetzen der Knochenerde), zur Fabrikation von Glaubersalz behufs der Sodadarstellung, schwefelsaurem Ammoniak, Alaun und Vitriol (Eisen- und Kupfervitriol), zur Darstellung von Wasserstoffgas, zum Reinigen des Bleches vor dem Verzinnen, zum Reinigen der Münzplatten vor dem Prägen (Bd I. p. 539), zur Scheidung des Goldes vom Silber (Bd. I. p. 181),

zum Raffiniren des Rüböls, zum Verseifen der Fette und Oele, zum Auflösen des Indigs, zur Darstellung des Garancins und anderer Krapppräparate, zur Fabrikation des Stärkezuckers, der Wichse, als desinficirendes Mittel u. s. w.

§. 168.
Der Schwefelkohlenstoff.

Der Schwefelkohlenstoff (Schwefelalkohol, Kohlensulfid, sulfure de carbone, carbure de soufre, *sulphuret of carbon*) CS_2 wurde 1796 von Lampadius entdeckt und besteht aus

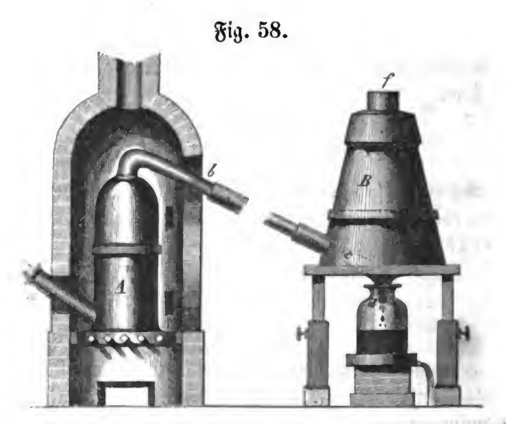
Kohlenstoff	6	15,79
Schwefel	32	84,21
	38	100,00

und wird gewonnen, wenn man dampfförmigen Schwefel mit glühenden Kohlen zusammenbringt, oder gewisse Schwefelmetalle, wie Schwefelkies, Schwefelantimon ꝛc., mit Schwefel destillirt.

Im reinen Zustande ist der Schwefelkohlenstoff eine wasserhelle, dünnflüssige und leicht bewegliche, das Licht sehr stark zerstreuende und daher lebhafte Farben spielende Flüssigkeit von eigenthümlichem unangenehmen Geruch und aromatischem Geschmacke. Specifisches Gewicht = 1,294. Der Siedepunkt liegt bei 48° und verflüchtigt sich deshalb bei gewöhnlicher Temperatur schon stark. Bei 95° wird er noch nicht fest. Mit Wasser verbindet er sich nicht, mit Weingeist, Aether und ähnlichen Flüssigkeiten ist er in allen Verhältnissen mischbar. Harze, Oele, Kautschuk, Guttapercha, Kampher, Schwefel, Phosphor und Jod löst er in sehr großer Menge. Er ist äußerst leicht entzündlich und verbrennt mit röthlich-blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser. Ein Gemenge seines Dampfes mit Sauerstoff oder mit atmosphärischer Luft giebt eine heftig explodirende Verbindung.

Um Schwefelkohlenstoff, welcher gegenwärtig bereits vielfache Anwendung in der Industrie gefunden hat, in großen Quantitäten darzustellen, wendet man die von Schrötter und von Peroncel construirten Apparate an. Der Apparat von Schrötter hat folgende Einrichtung (Fig. 58). Das Gefäß A besteht aus feuerfestem Thon und wird mit zollgroßen Stücken Holz, am besten Buchenholz, angefüllt. Der ganze Apparat wird mit Thon beschlagen und auf den Rost des Ofens gestellt, was nothwendig ist, damit der Boden sich nicht zu stark erhitze. Von dem unteren Theile des cylindrischen Gefäßes A geht ein Seitenarm ab, dessen Oeffnung a mit einem Thonpfropf verschlossen ist. An dem oberen Ende bei b ist eine lange Röhre aus Eisenblech angebracht, welche gut gekühlt wird und mit ihrem anderen Ende c in

Fig. 58.

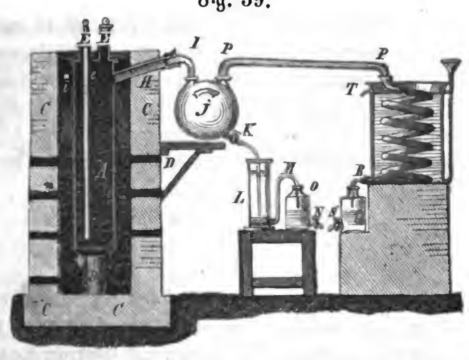


die Vorlage B reicht. Letztere ist aus Blech und besteht aus drei Theilen, welche durch Muffen, die mit Wasser abgesperrt sind, leicht mit einander verbunden und aus einander genommen werden können. Die Vorlage ist mit Eisstücken gefüllt und oben bei f offen. Dadurch werden die Gase, welche zwischen den Eisstücken frei circuliren können, vollkommen abgekühlt, ohne daß der Apparat irgend einen Druck erleidet. Dieser Umstand ist für das Gelingen der Operation von Wichtigkeit, denn versucht man, den Apparat bei f durch ein in Wasser tauchendes Verbindungsrohr abzusperren, so ist die Ausbeute an Schwefelkohlenstoff eine weit geringere. Nachdem der Apparat A in gehöriger Gluth sich befindet, entfernt man den Pfropfen bei a und trägt 1—2 Pfd. Schwefel ein und schließt die Oeffnung wieder. Eben so trägt man von Neuem ein, wenn die Bildung von Schwefelkohlenstoff nachgelassen hat. Von dem darin gelösten Schwefel reinigt man den Schwefelkohlenstoff durch Destillation und entwässert das Destillat, wenn es nöthig erscheinen sollte, durch Digeriren über geschmolzenes Chlorcalcium.

§. 169.

Fig. 59 zeigt die Construction des Apparates von Peroncel. A ist ein Cylinder aus Gußeisen (oder besser aus Thon, z. B. eine Gasretorte), ist innen und außen mit feuerfestem Thon beschlagen, steht auf einer Unterlage von Gußeisen oder Steinen B und befindet sich in einem Ofen eingemauert. Auf dem Deckel des Cylinders befinden sich zwei Anstöße E, E. In den einen derselben ist ein Porcellanrohr eingekittet, das fast bis auf den

Fig. 59.



Boden des Cylinders geht; es ruht auf einer Lage von Koksstückchen, mit welchen der Boden des Cylinders bedeckt ist. Sonst ist der Cylinder mit Kohlenstückchen angefüllt. Durch die mit dem Porcellanrohr versehene Oeffnung E wird der Schwefel nachgeworfen, durch die andere Oeffnung von Zeit zu Zeit Kohle nachgegeben. Die sich bildenden Dämpfe von Schwefelkohlenstoff entweichen durch das Seitenrohr H und durch T in die Vorlage J aus Steinzeug, in welcher sich ein Theil des Schwefelkohlenstoffs verdichtet und durch K in die mit Wasser angefüllte Florentiner Flasche L fließt und von da durch den Schenkel M in das Gefäß O tritt, aus welchem es mit Hülfe des Hahnes N abgelassen werden kann. Die in dem Ballon J nicht condensirten Dämpfe gehen durch das Rohr P, P in den Kühlapparat T, aus welchem es bei R in die bereit gehaltene Vorlage fließt. Der so erhaltene Schwefelkohlenstoff wird in einem Destillirapparate aus Zink im Wasserbade oder mit Hülfe von Dampf rectificirt. Auf diese Weise lassen sich mit Leichtigkeit, vorausgesetzt, daß der Cylinder A eine Höhe von etwa 7 Fuß und einen Durchmesser von 1 Fuß habe, 2 Centner Schwefelkohlenstoff darstellen.

Trotz der sorgfältigsten Kühlung erhält man niemals diejenige Quantität Schwefelkohlenstoff, welche man der Rechnung nach aus dem angewandten Gewicht Schwefel erhalten sollte, der Grund davon liegt nicht nur in der unvermeidlichen Verflüchtigung eines Theils des Schwefelkohlenstoffs während der Darstellung und Rectification, sondern auch wahrscheinlich in der gleichzeitigen Bildung von E i n f a c h - S c h w e f e l k o h l e n s t o f f (CS dem Kohlenoxyd entsprechend), welcher neben dem gewöhnlichen Zweifach-

Schwefelkohlenstoff sich und namentlich dann bildet, wenn es an Schwefel gebricht.

Man hat in neuerer Zeit die Frage aufgeworfen, ob es nicht möglich sei, den Schwefelkohlenstoff als Nebenproduct bei der Ausbringung gewisser Metalle aus kiesigen Erzen zu gewinnen, da gewisse Schwefelmetalle, wie Zinkblende, Grauspießglanzerz, Zinnober, Bleiglanz, vielleicht auch Kupferkies, beim Glühen mit Kohle in verschlossenen Gefäßen sicher den Schwefel ganz oder zum Theil in Gestalt von Schwefelkohlenstoff abgeben werden, z. B.

$$\left.\begin{matrix} 2\,Sb\,S_3 \\ 3\,C \end{matrix}\right\}\text{geben}\left\{\begin{matrix} 2\,Sb \\ 3\,C\,S_2 \end{matrix}\right.$$

§. 170.

Bis auf die neuere Zeit stand der technischen Anwendung des Schwefelkohlenstoffs der hohe Preis desselben im Wege. Daß er in der Technik wichtige Benutzung finden werde, ist schon von dem Entdecker Lampadius vorhergesehen worden, der ihn unter Anderem zur Bereitung von Firnissen (Bernstein- und Mastirfirniß), von Kitten und zur Bearbeitung von Kautschuk vorschlug[1]). Im Jahre 1828 kostete das Kilogramm Schwefelkohlenstoff noch 24½ fl. Gegenwärtig wird der Schwefelkohlenstoff in der Fabrik von E. Deiß[2]) in Pantin in einem (leider nicht beschriebenen) Apparate mit drei Retorten in der Quantität von 500 Kilogr. in 24 Stunden dargestellt und zwar nach einer so vortheilhaften Methode, daß dem Fabrikanten das Kilogramm Schwefelkohlenstoff nur auf 50 Centimes zu stehen kommt. Deiß ist der Ansicht, daß diese Flüssigkeit, in noch größerem Maßstabe dargestellt, bald zum Preise von 40 Fr. für 100 Kilogr. in den Handel wird gebracht werden können.

Bis jetzt war die einzige technische Anwendung des Schwefelkohlenstoffs in größerem Maßstabe die zum Vulkanisiren von Kautschuk. In neuerer Zeit hat man vorgeschlagen, 1) denselben zum Ausziehen des Fettes aus den Knochen, die zur Darstellung der Knochenkohle bestimmt sind, zu benutzen. Man könnte auf diese Weise 10—12 Procent Fett gewinnen. 2) Zum Extrahiren der Oele aus den ölhaltigen Samen (Raps, Rübsen, Leinsamen, Mohnsamen). 3) Zum Entfetten der Wolle; das aus der Wolle ausgezogene Fett läßt sich zur Seifenbereitung benutzen.

---

[1]) Lampadius (1828), Journal für techn. u. ökonom. Chemie L. p. 117.

[2]) Wagner's Jahresbericht 1856. p. 75. Der zur Extraction von Knochen, Oelsamen, Wolle u. s. w. mit Schwefelkohlenstoff dienende Apparat ist im Jahrgange 1857 des Jahresberichts beschrieben.

Auch in Deutschland schenkt man dem Schwefelkohlenstoff die ihm gebührende Aufmerksamkeit, so wurde z. B. unter dem 24. October 1857 für das Königreich Bayern dem Dr. A. H. Seyfferth von Langensalza ein Patent verliehen auf Einführung seiner Erfindung, bestehend in Anwendung des Schwefelkohlenstoffs zum Betriebe von Dampfmaschinen und zum Ausziehen von Fett, fetten und ätherischen Oelen, zum Reinigen der Wolle, der Wollgewebe und der Maschinen-Putzlappen.

§. 171.
Das Schwefelchlorür.

Das Schwefelchlorür (Chlorschwefel, chlorure de soufre) $Cl\,S_2$ ist eine Verbindung, welche man in neuerer Zeit zum Vulkanisiren des Kautschuks angewendet hat. Es bildet eine ölartige Flüssigkeit von 1,68 specifischem Gewichte, bräunlicher Farbe, erstickendem Geruche, raucht an der Luft und siedet bei 138°. Sie ist schwerer als Wasser und zersetzt sich, damit zusammengebracht, sehr bald in schweflige Säure, Salzsäure, etwas Schwefelsäure und Schwefel. Das Schwefelchlorür ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel.

Man erhält das Schwefelchlorür, indem man gewaschenes und getrocknetes Chlorgas durch geschmolzenen und bis auf 125 bis 130° erhitzten Schwefel leitet. Es entsteht sofort Schwefelchlorür, welches mit fortgerissenen Schwefeldämpfen in eine abgekühlte Vorlage destillirt. Um das so erhaltene Schwefelchlorür von dem mechanisch beigemengten Schwefel zu befreien, wird es destillirt, wobei Schwefel zurückbleibt.

Die Salzsäure.

§. 172.

Die Salzsäure oder Hydrochlorsäure (acide hydrochlorique ou chlorhydrique, *hydrochloric acid*) ist eine Auflösung von salzsaurem Gas (ClH) in Wasser und wird durch Erhitzen von Kochsalz mit englischer Schwefelsäure dargestellt. Bei Anwendung gleicher Aequivalente und bei gewöhnlicher Temperatur entsteht zuerst zweifach schwefelsaures Natron, so daß demnach nur die Hälfte des Kochsalzes sich zersetzt:

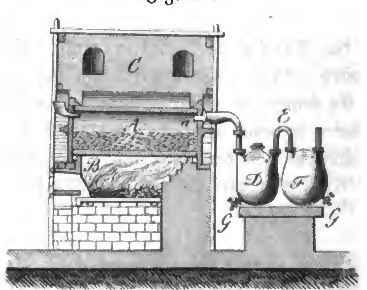
Kochsalz $2\,NaCl$	geben	Zweif. schwefelsaures Natron $2\,SO_3, NaO, HO$
Schwefelsäure $2\,SO_3, HO$		Salzsäure ClH und
		Kochsalz $ClNa$

Erhitzt man aber fast bis zum Glühen, so wird auch die zweite Hälfte des Kochsalzes zersetzt und es bleibt neutrales schwefelsaures Natron zurück. Will man daher größere Mengen reiner Salzsäure bei niedriger Temperatur darstellen, so wird man immer anstatt eines Aequivalentes zwei Aequivalente Schwefelsäure anzuwenden haben.

Die Fabrikation der Salzsäure im Großen geschieht entweder in Glasretorten, in eisernen Cylindern oder in Flammenöfen. Die anzuwendenden Retorten sind von grünem Glase, mit Thon beschlagen und stehen in einem Galeerenofen (Bd. II. p. 118); die Hälse münden in eine leere Vorlage, in welcher sich die mit übergerissenen Schwefelsäuretröpfchen absetzen. Von dieser Vorlage führt ein Bleirohr in eine zur Hälfte mit Regenwasser angefüllte zweite Vorlage, aus welcher das nicht absorbirte salzsaure Gas in eine dritte und vierte Vorlage geleitet wird.

Zur Herstellung von größeren Mengen von Salzsäure wendet man eiserne Cylinder A (Fig. 60) an, von denen mehrere neben einander

Fig. 60.



liegen. Sämmtliche Retorten sind von einem Gewölbe umschlossen, welches die Hitze zusammenzuhalten bestimmt ist. Die Cylinder sind auf beiden Seiten durch Schieber aus Gußeisen oder gebranntem Thon geschlossen und verkittet. Die sich entwickelnden Säuredämpfe gehen durch ein Rohr aus Steinzeug a in die erste Vorlage D, in welcher sich die mit übergerissene Schwefelsäure und mineralische Bestandtheile condensiren und absetzen; aus dieser Vorlage führt das Rohr E die Dämpfe in die Vorlage F, welche zur Hälfte mit Wasser angefüllt ist, so daß, wie im Woulff'schen Apparate, das Rohr E weit unter die Oberfläche des Wassers führt. Man füllt einen jeden Cylinder mit 320 Pfund Kochsalz und übergießt dasselbe mit 256 Pfund concentrirter Schwefelsäure. Durch gelindes Feuer (Flammenfeuer) unterstützt man die

Zersetzung. Nach vollendetem Proceß wird das entstandene Sulfat (Glaubersalz), welches beiläufig 360 Pfd. wiegt, aus dem Cylinder durch Krücken entfernt.

Die Darstellung der Salzsäure in Flammenöfen ist bei dem Leblanc'schen Sodagewinnungsproceß beschrieben worden (Bd. II. p. 173).

§. 173.

Die Salzsäure ist eine farblose, häufig durch Eisenchlorid gelblich gefärbte Flüssigkeit, die Chlor, schweflige Säure und Schwefelsäure enthalten kann. Chlorhaltig ist die Salzsäure, wenn die zu ihrer Fabrikation angewendete Schwefelsäure Salpetersäure enthielt, schweflige Säure enthält sie, wenn organische Substanzen das Gemenge in der Retorte verunreinigten. Sie ist eine der stärksten Mineralsäuren und steht im Allgemeinen nur der Schwefelsäure an Stärke nach. Bei 20° kann das Wasser das 475fache seines Volumens an chlorwasserstoffsaurem Gase absorbiren, die alsdann gesättigte Lösung enthält 42,85 Procent Chlorwasserstoffgas und hat ein specifisches Gewicht von 1,21.

Folgende Tabelle zeigt nach Davy das specifische Gewicht der Salzsäure von verschiedener Concentration und den Gehalt derselben an reinem chlorwasserstoffsauren Gase:

Specifisches Gewicht.	Säureprocente.	Specifisches Gewicht.	Säureprocente.
1,21	42,83	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,88	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,06
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Nach Ure entspricht das specifische Gewicht der wässerigen Salzsäure dem Gehalt derselben an Chlor und chlorwasserstoffsaurem Gase in folgender Weise:

Specifisches Gewicht.	Chlor-gehalt.	Chlorwasserstoff-saures Gas.	Specifisches Gewicht.	Chlor-gehalt.	Chlorwasserstoff-saures Gas.
1,2000	39,675	40,777	1,1000	19,837	20,388
1,1982	39,278	40,369	1,0980	19,440	19,980
1,1964	38,882	39,961	1,0960	19,044	19,572
1,1946	38,485	39,554	1,0939	18,647	19,165
1,1928	38,089	39,146	1,0919	18,250	18,757
1,1910	37,692	38,738	1,0899	17,854	18,349
1,1893	37,296	38,330	1,0879	17,457	17,941
1,1875	36,900	37,923	1,0859	17,060	17,534
1,1857	36,503	37,516	1,0838	16,664	17,126
1,1846	36,107	37,108	1,0818	16,267	16,718
1,1822	35,707	36,700	1,0798	15,870	16,310
1,1802	35,310	36,292	1,0778	15,474	15,902
1,1782	34,913	35,884	1,0758	15,077	15,494
1,1762	34,517	35,476	1,0738	14,680	15,087
1,1741	34,121	35,068	1,0718	14,284	14,679
1,1721	33,724	34,660	1,0697	13,887	14,271
1,1701	33,328	34,252	1,0677	13,490	13,863
1,1681	32,931	33,845	1,0657	13,094	13,456
1,1661	32,535	33,437	1,0637	12,697	13,049
1,1641	32,136	33,029	1,0617	12,300	12,641
1,1620	31,746	32,621	1,0597	11,903	12,233
1,1599	31,343	32,213	1,0577	11,506	11,825
1,1578	30,946	31,805	1,0557	11,109	11,418
1,1557	30,550	31,398	1,0537	10,712	11,010
1,1537	30,153	30,990	1,0517	10,316	10,602
1,1515	29,757	30,582	1,0497	9,919	10,194
1,1494	29,361	30,174	1,0477	9,522	9,786
1,1473	28,964	29,767	1,0457	9,126	9,379
1,1452	28,567	29,359	1,0437	8,729	8,971
1,1431	28,171	28,951	1,0417	8,332	8,563
1,1410	27,772	28,544	1,0397	7,935	8,155
1,1389	27,376	28,136	1,0377	7,538	7,747
1,1369	26,979	27,728	1,0357	7,141	7,340
1,1349	26,583	27,321	1,0337	6,745	6,932
1,1328	26,186	26,913	1,0318	6,348	6,524
1,1308	25,789	26,505	1,0298	5,951	6,116
1,1287	25,392	26,098	1,0279	5,554	5,709
1,1267	24,996	25,690	1,0259	5,158	5,301
1,1247	24,599	25,282	1,0239	4,762	4,893
1,1226	24,202	24,874	1,0220	4,365	4,486
1,1206	23,805	24,466	1,0200	3,968	4,078
1,1185	23,408	24,058	1,0180	3,571	3,670
1,1164	23,012	23,650	1,0160	3,174	3,262
1,1143	22,615	23,242	1,0140	2,778	2,854
1,1123	22,218	22,834	1,0120	2,381	2,447
1,1102	21,822	22,426	1,0100	1,984	2,039
1,1082	21,425	22,019	1,0080	1,588	1,631
1,1061	21,028	21,611	1,0060	1,191	1,124
1,1041	20,632	21,203	1,0040	0,795	0,816
1,1020	20,235	20,796	1,0020	0,397	0,408

Die Salzsäure findet in der Industrie manchfache Anwendung; die unreinste Säure, welche sich bei der Darstellung in den ersten Vorlagen absetzt, dient zur Darstellung des Chlorkalks und anderer unterchlorigsaurer Salze. Sie wird ferner angewendet zur Fabrikation des Salmiaks, des Zinnsalzes, des Chlorantimons, der Stearinsäure, des Leims und des Phosphors, zum Reinigen der Thierkohle, zuweilen zur Darstellung der Kohlensäure bei der Fabrikation künstlicher Mineralwässer, zum Reinigen von eisenhaltigem Sand in der Glasfabrikation, zur Beseitigung des Kesselsteins in den Dampfkesseln, zur Darstellung des Königswassers rc.

Früher versendete man die Salzsäure in Glasballons oder Steinzeugkruken, welche oft mehr Werth hatten als die Säure selbst; jetzt benutzt man in England zur Versendung Fässer, welche inwendig mit einer 1/4 Zoll dicken Schicht von Guttapercha überzogen sind.

Acidimetrie.

§. 174.

Die technisch wichtigen Säuren sind meist Gemenge von reiner Säure mit Wasser in wechselndem Verhältnisse. Der Werth dieser Säuren ist proportional ihrem Gehalte an reiner und wasserfreier Säure. Die Methoden, welche man vorgeschlagen hat, um den Gehalt einer käuflichen Säure an wasserfreier Säure zu ermitteln, faßt man in ihrer Gesammtheit unter dem Namen **Acidimetrie** oder, wenn sich die Prüfung nur auf den Essig bezieht, **Acetometrie** zusammen.

Sehr häufig benutzt man zur Gehaltsbestimmung einer Säure die Ermittelung ihres specifischen Gewichts, indem dieses proportional mit der Concentration der Säure sich ändert. Aus den für die meisten Säuren berechneten Tabellen:

(für die Salpetersäure Bd. II. p. 120,
„ „ Schwefelsäure Bd. II. p. 249,
„ „ Salzsäure Bd. II. p. 258),

ersieht man aus dem specifischen Gewichte den Procentgehalt an wasserfreier Säure. Die Spindeln oder Aräometer, deren man sich zur Ermittelung des specifischen Gewichts bedient, geben aber nur bei concentrirten Säuren hinreichend genaue Resultate; zur Prüfung von sehr verdünnten oder solchen Säuren, welche außer der Säure auch noch fremde Salze oder organische Substanzen gelöst enthalten, sind diese Instrumente nicht anwendbar.

Die in Vorschlag gebrachten chemischen Prüfungsmethoden gründen sich sämmtlich darauf, daß man die Säure mit einem Alkali neutralisirt und die Menge des letzteren, die zur Sättigung erforderlich war, ermittelt. Nach der älteren und in neuerer Zeit von Mohr verbesserten Methode bereitet man sich eine titrirte Lösung eines Alkalis und bestimmt die verbrauchte Menge durch das Volumen oder man wägt eine bestimmte Menge Kalkspath ab, bringt die Säure damit in Berührung, bis sie neutralisirt ist, und bestimmt darauf aus dem Gewichtsverluste des Kalkspaths die Menge des verbrauchten kohlensauren Kalks, aus welcher der Gehalt an Säure berechnet wird. Letztere Methode kann kein ganz genaues Resultat liefern, weil verdünnte Säuren sich durch Kalkspath nicht vollständig sättigen lassen, weil ferner der Kalkspath nicht nur von der zu prüfenden Säure, sondern auch von der frei werdenden Kohlensäure angegriffen wird. Beide Fehlerquellen würden greller hervortreten, wenn sie nicht einander entgegengesetzt wären und sich zum Theil vernichteten.

§. 175.

Bedient man sich nach der Methode von Mohr einer titrirten Aetznatronlösung (Bd. II. p. 26) zur Ermittelung des Säuregehalts einer Säure, so verfährt man z. B. bei der Prüfung der Salzsäure auf ihren Gehalt an Chlorwasserstoff (ClH) auf folgende Weise: Da 1 Atom 36,5 Chlorwasserstoff genau 1 Liter Normalnatron sättigen, so müssen 3,65 Grm. Salzsäure genau 100 Kubikcentimeter Normalnatron sättigen. Wägt man also 3,65 Grm. der zu prüfenden Salzsäure ab, so sind die verbrauchten Kubikcentimeter Normalnatron die Procente der Salzsäure. Um aber die Salzsäure, deren specifisches Gewicht bekannt ist, nicht wägen zu müssen, kann man dieselbe auch mit einer in Zehntel Kubikcentimeter getheilten Pipette abmessen. Da die Flüssigkeit einen um so kleineren Raum einnimmt, je größer ihr specifisches Gewicht ist, so muß man das Gewicht in Grammen erst durch das specifische Gewicht dividiren, um die Anzahl Kubikcentimeter zu erhalten, die dem Gewicht in Grammen gleich sind. 3,65 Grm. Salzsäure von 1,1239 specifischem Gewicht nehmen einen Raum ein von

$$\frac{3,65}{1,1239} = 3,24 \text{ Kubikcentimeter.}$$

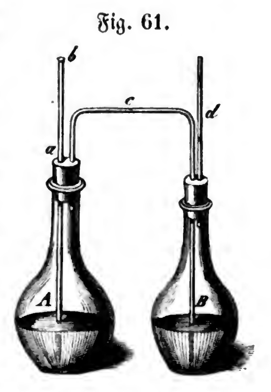
§. 176.

Wenn man das kali- oder sodametrische Verfahren von Will und Fresenius (Bd. II. p. 29) umkehrt und die durch eine gewogene Säuremenge aus einem gereinigten kohlensauren Salze ausgetriebene Kohlensäure-

menge ermittelt, so läßt sich der Gehalt einer sauren Flüssigkeit an wasserfreier Säure auf leichte und sichere Art ermitteln. Das hierzu dienende Alkali ist am besten zweifach kohlensaures Natron, welches kein einfach oder anderthalb kohlensaures Natron enthalten darf. Das käufliche zweifach kohlensaure Natron wird deshalb zuvor folgender Reinigung unterworfen: Man verwandelt ½—1 Pfund desselben in Pulver, prüft es mit Quecksilberchloridlösung und übergießt es, falls es probehaltig gefunden wurde, mit der gleichen Gewichtsmenge kalten Regenwassers, läßt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, bringt das Salz sodann auf einen Trichter, in dessen Hals man etwas Baumwolle gesteckt hat, läßt die Lauge abtropfen und trocknet es zuletzt zwischen Fließpapier, ohne dabei Wärme anzuwenden. Will man sich von der Reinheit des Salzes durch einen directen Versuch überzeugen, so wägt man zwei gleiche Theile davon (etwa 4 Grm. jedesmal) ab, bestimmt in dem einen Theile nach dem sodametrischen Verfahren (p. 197) die Kohlensäure, den anderen erhitzt man in einem Porcellanschälchen bis zum Glühen und ermittelt den Gewichtsverlust. Verhält sich dessen Menge zu der gefundenen Kohlensäure wie 53 : 44 oder 26,5 : 22 (d. h. wie $2\ CO_2,\ HO : 2\ CO_2$), so ist das Salz zur Acidimetrie geeignet.

Zur Ausführung der Probe füllt man eine kleine Proberöhre, welche so lang ist, daß sie auf dem Boden des Kolbens (Fig. 61), in welchen die zu untersuchende Säure kommen soll, horizontal liegen kann und etwa 4 bis 5 Grm. desselben faßt, damit an, bindet sie an einen Seidenfaden, läßt sie an diesem in den die zu prüfende Säure enthaltenden Kolben hinab, so daß sie darin aufrecht hängend schwebt und verschließt darauf den Kolben mit seinem Korke, so daß der Seidenfaden eingeklemmt ist. Uebrigens wird der Apparat wie bei der kalimetrischen Probe gefüllt und zugerüstet. Nachdem sein Gewicht bestimmt wurde, lüftet man den Kork etwas und läßt die Proberöhre in die Säure sinken. Sobald die Kohlensäureentwickelung vorüber ist, taucht man den Kolben in warmes Wasser, wo aufs Neue Kohlensäureentwickelung eintritt, und saugt, nach dem Entfernen des Wachspfropfens, alle Kohlensäure aus dem Apparate. Nach dem Erkalten und sorgfältigem Abtrocknen wird der Apparat wieder gewogen. Aus dem Gewichtsverluste erfährt man die Menge wasserfreier Säure, welche

Fig. 61.



in der dem Versuche unterworfenen Säure enthalten war, nach folgendem Ansatze:

2 Aequivalente Kohlensäure verhalten sich zu 1 Aequivalente der wasserfreien Säure, wie der Gewichtsverlust des Apparates zu der gesuchten Menge der wasserfreien Säure. Hätte man z. B. 15 Grm. verdünnte Schwefelsäure untersucht und 1,5 Grm. Kohlensäure gefunden, so wäre

$$\frac{(2\ CO_2 = 44) : (SO_3 = 40) = 1{,}5 : x}{x = 1{,}36}$$

und die geprüfte Schwefelsäure hätte 9,06 Procent wasserfreie Schwefelsäure enthalten (15 : 1,36 = 100 : 9,06).

Um jede Rechnung zu ersparen und den Procentgehalt der Säure unmittelbar durch die Anzahl der Centigramme der entweichenden Kohlensäure zu erfahren, wendet man von jeder Säure eine mit ihrem Aequivalent in einer einfachen Beziehung stehende Menge an. Diese Mengen sind:

für Schwefelsäure	0,911	Grm.
„ Salpetersäure	1,231	„
„ Salzsäure	0,827	„
„ Essigsäure	1,159	„
„ Weinsäure	1,498	„
„ Citronensäure	1,318	„

Anstatt dieser Gewichtsmengen können eben so gut Multipla genommen werden, je nachdem es die Verdünnung der zu prüfenden Säure erfordert. Die Anzahl der Centigramme muß alsdann durch dieselbe Zahl dividirt werden, mit welcher man die Einheit multiplicirt hat.

Der Chlorkalk.

§. 177.

Der Chlorkalk (chlorure de chaux, *chloride of lime*, *bleaching powder*) ist wesentlich unterchlorigsaurer Kalk (hypochlorite de chaux, *hypochlorite of lime*) und entsteht durch die Einwirkung von Chlorgas auf Kalkhydrat.

Die Anwendung des Chlors und der unterchlorigsauren Säure in der Technik beruht auf der Eigenschaft dieses Körpers, mit Wasser oder solchen Substanzen zusammengebracht, welche die Elemente des Wassers enthalten, denselben Wasserstoff zu entziehen, damit Salzsäure zu bilden und den Sauerstoff in Gestalt von Ozon in freier Gestalt auszuscheiden. Das Ozon

wirkt kräftig oxydirend, daraus erklärt sich die Wirkung des Chlors und der unterchlorigsauren Salze zum Bleichen, zum Oxydiren ꝛc.

Die Bildung des Chlorkalks erfolgt nach folgendem Schema:

Kalkhydrat $2\,CaO, HO = 74$	geben Chlorkalk, bestehend aus	unterchlorigsaurem Kalk $CaO, ClO = 71{,}5$
Chlorgas $2\,Cl = 71$		Chlorcalcium $Ca\,Cl = 55{,}5$
		Wasser $2\,HO = 18$
145		145

Ein so zusammengesetzter Chlorkalk besteht in 100 Theilen aus:

unterchlorigsaurem Kalk	49,31
Chlorcalcium	38,28
Wasser	12,41
	100,00

Die Darstellung des Chlorkalks zerfällt in folgende drei Operationen:

1) in die Vorbereitung des Kalks,
2) in die Chlorgasentwickelung,
3) in die Vereinigung beider Körper.

§. 178.

Vorbereitung des Kalks.

Der zur Fabrikation von Chlorkalk dienende Kalk muß möglichst frei sein von Eisen- und Manganverbindungen, weil das Product sonst eine gelbliche Färbung annehmen würde. In England bedient man sich häufig der Kreide, in Deutschland des bituminösen Kalksteins oder sonst einer reinen, durch die örtlichen Verhältnisse dargebotenen Varietät. Der Kalk wird nach dem Brennen gelöscht. Es ist von Wichtigkeit, die erforderliche Menge von Wasser und nicht zu viel anzuwenden. Wurde zu wenig Wasser angewendet, so erhält man ein unvollkommenes Product, weil das Chlor nur auf das Kalkhydrat, nicht aber auf den Aetzkalk einwirkt. Wasserhaltiges Kalkhydrat giebt Klumpen, welche sich im Innern der Einwirkung des Chlorgases entziehen. 100 Pfund gebrannter Kalk brauchen, um vollkommen gelöscht und in Kalkhydrat übergeführt zu werden, gegen 30 Pfund oder 15 Liter Wasser. Das durch das Löschen erhaltene weiße, feine und voluminöse Pulver wird gesiebt, um daraus alle Steine und ungelöschten Theile zu entfernen. Die Praxis hat gelehrt, daß das Kalkhydrat weit leichter Chlorgas aufnehme, wenn es nicht unmittelbar, sondern erst dann benutzt wird, wenn es der Luft eine Woche ausgesetzt war. Durch sofortiges Mischen des gelöschten Kalkes mit kleinen Mengen von Schlämmkreide wird sich wol ein gleiches Resultat erzielen lassen.

Es ist behauptet worden, daß der magnesiahaltige Kalkstein (Dolomit) sich besser als der gewöhnliche Kalkstein zur Chlorfabrikation eigne.

§. 179.
Die Chlorgasentwickelung.

Das Chlor kann auf verschiedene Weise erhalten werden: In Fabriken, in welchen Soda und Chlorkalk zu gleicher Zeit dargestellt werden, erhält man das Chlor, wie schon Seite 113 angegeben worden ist, indem man das Kochsalz, das durch Schwefelsäure in Glaubersalz verwandelt werden soll, mit Braunstein mengt und das Gemenge stark erhitzt:

Kochsalz $NaCl = 58{,}5$		geben	Glaubersalz	$NaO, SO_3 = 71$
Braunstein $MnO_2 = 43{,}6$			Manganvitriol	$MnO, SO_3 = 75{,}6$
Schwefelsäure $2\ SO_3, HO = 98$			Chlor	$Cl = 35{,}5$
			Wasser	$2\ HO = 18$
200,1				200,1

In anderen Fabriken wendet man zur Chlordarstellung Braunstein und Salzsäure (I) oder Braunstein, Schwefelsäure und Salzsäure (II) an:

(I) Braunstein $MnO_2 = 43{,}6$	geben	Chlor	$Cl = 35{,}5$
Salzsäure $2\ ClH = 73$		Manganchlorür	$MnCl = 63{,}1$
		Wasser	$2\ HO = 18$
116,6			116,6

(II) Braunstein $MnO_2 = 43{,}6$	geben	Chlor	$Cl = 35{,}5$
Salzsäure $ClH = 36{,}5$		Manganvitriol	$MnO, SO_3 = 75{,}6$
Schwefelsäure $SO_3, HO = 49$		Wasser	$2\ HO = 18$
129,1			129,1

In den meisten Chlorkalkfabriken wendet man zur Chlorentwickelung Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure an und mischt die Materialien in einem solchen Verhältnisse, daß Chlorgas, zweifach schwefelsaures Natron und Manganvitriol das Resultat des Processes sind (III):

(III) Kochsalz $NaCl = 58{,}5$	geben	Zweifach schwefelsaures Natron	$NaO, 2\ SO_3, HO = 120$
Braunstein $MnO_2 = 43{,}6$		Manganvitriol	$MnO, SO_3 = 75{,}6$
Schwefelsäure $3\ SO_3, HO = 147$		Chlor	$= 35{,}5$
		Wasser	$HO = 9$
249,1			249,1

Die manganhaltigen Rückstände (Manganchlorür und schwefelsaures Manganoxydul) werden vortheilhaft zur Reinigung des Leuchtgases von

Schwefelwasserstoff und Ammoniakverbindungen benutzt. Das erstere verwendet man auch zuweilen zur Darstellung von Chlorcalcium. **Balmain** hat vorgeschlagen, das Manganchlorür mit dem ammoniakalischen Wasser der Gasfabriken zu neutralisiren, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit auf Salmiak zu verarbeiten und den Niederschlag in einem Flammenofen so lange zu erhitzen, bis er aufhört, wie Zunder zu brennen und zum Theil in **Mangansuperoxyd** verwandelt worden ist, welches wieder zur Chlorentwickelung benutzt wird [1]. Nach **Dunlop** wird das zurückbleibende Manganchlorür in kohlensaures Manganoxydul verwandelt (entweder durch kohlensaures Ammoniak, oder durch Kalkhydrat und Behandeln des Niederschlags mit Kohlensäuregas, oder durch kohlensauren Kalk und Kohlensäure) und letzteres nach dem Trocknen bei Zutritt der Luft erhitzt. Es hat sich herausgestellt, daß das kohlensaure Manganoxydul ein Oxyd liefert, welches einem Gehalte von beiläufig 80 Procent reinem Superoxyde entspricht.

W. **Reißig** erhielt beim Erhitzen von reinem kohlensauren Manganoxydul bei einer bestimmten Temperatur folgende Mengen von Mangansuperoxyd:

Temperatur.	Dauer der Erhitzung.	Gefundenes Mangansuperoxyd.	Temperatur.	Dauer der Erhitzung.	Gefundenes Mangansuperoxyd.
220°	2 Stunden	37,26	260°	2 Stunden	63,32
240°	1 "	53,59	260°	3 "	65,39
240°	2 "	57,22	270°	1 "	58,21
240°	3 "	60,12	280°	1 "	64,35
250°	1 "	54,68	290°	1 "	66,83
250°	2 "	61,58	300°	1 "	68,76
250°	3 "	63,15	300°	2 "	71,43
260°	1 "	36,04	300°	3 "	73,91

Nach dreistündigem Erhitzen ist alle Kohlensäure ausgetrieben und man hat eine Verbindung von 2 $MnO_2 + MnO$.

§. 180.

Außer den genannten Methoden giebt es noch eine Anzahl von Vorschlägen, die Chlorentwickelung **ohne die Anwendung von Braunstein** betreffend.

[1] Die Beobachtung, daß kohlensaures Manganoxydul beim Erhitzen sich in Mangansuperoxyd verwandelt, rührt von **Forchhammer** her.

So schlugen Mac-Dougal und Rawson zur fabrikmäßigen Chlorentwickelung vor, die Salzsäure mit einem beliebigen chromsauren Salze zu zersetzen. Aus den hierbei entstehenden Nebenproducten soll chromsaures Salz durch Behandeln mit Salpetersäure und darauf folgendes Durchglühen regenerirt werden.

Nach einem anderen Vorschlage von Dunlop soll man Kochsalz und Chilisalpeter durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzen. Es entsteht ein gasförmiges Gemenge von Chlor und Untersalpetersäure:

Kochsalz $NaCl$ Chilisalpeter NaO, NO_5 Schwefelsäure $2\ SO_3, HO$	geben	Glaubersalz $2\ NaO, SO_3$ Chlor Cl Untersalpetersäure NO_4 Wasser $3\ HO$

Das Gasgemenge wird mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wodurch Untersalpetersäure absorbirt wird und reines Chlor zurückbleibt. Die mit Untersalpetersäure beladene Schwefelsäure vertritt die Stelle der Salpetersäure in den Bleikammern. Man erspart so allen Braunstein, es wird aber Schwierigkeiten verursachen, die Schwefelsäure, welche in die Bleikammern kommen soll, frei von Chlor (Chloruntersalpetersäure) darzustellen.

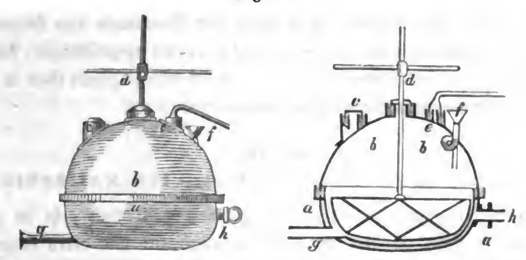
Nach Longmaid läßt sich Chlor im Großen vortheilhaft darstellen, wenn man Schwefelkiese, am besten kupfer-, blei- und silberhaltige, in Apparaten, welche eine Regulirung des Luftzuges zulassen, mit Kochsalz gemengt, erhitzt. Es wird dabei der Proceß so geleitet, daß sich zuerst nur schwefelsaures Eisenoxyd bildet. Letzteres giebt bei stärkerem Glühen Schwefelsäure ab, welche das Chlor aus dem Kochsalz frei macht. Der geglühte Rückstand wird durch Auslaugen vom Glaubersalz befreit und der Rest wie geröstete Kiese auf Kupfer, Blei und Silber verarbeitet.

Der Vorschlag, salzsaures Gas in der Weise zu verbrennen, daß nur der Wasserstoff zu Wasser verbrennt und das Chlor frei zurückbleibt, verdient in der Praxis keine Berücksichtigung.

§. 181.

Zur Entwickelung des Chlorgases mit Hülfe von Braunstein wendet man häufig einen Kessel aus Blei b (Fig. 62) an. Man bringt den Braunstein und das Kochsalz durch die Oeffnung c in denselben und gießt die Schwefelsäure durch die krumme Röhre f darauf. Die Zersetzung der Materialien wird durch den Rührapparat d, aus Eisen mit Blei überzogen bestehend, befördert. Der zersetzte Rückstand wird durch das Rohr g abgelassen. Der Kessel wird mit Dampf geheizt. Zu diesem Zwecke setzt man ihn in einen zweiten Kessel von Gußeisen a, welcher den Dampf durch das Rohr h

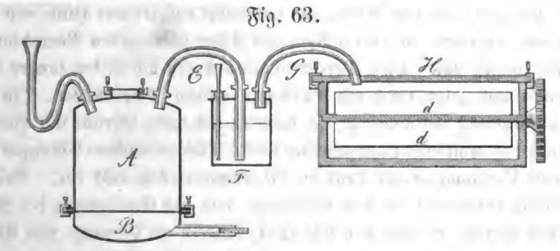
Fig. 62.



erhält. Von c aus geht das Rohr für das Chlorgas ab. Der Bleikessel hat solche Dimensionen, daß bis zu zwei Centner Braunstein darin auf einmal zersetzt werden können.

Häufig wendet man in den Fabriken zur Chlorentwickelung ein cylindrisches Entwickelungsgefäß aus Blei A (Fig. 63) an, welches mit einem gußeisernen Boden versehen ist und auf einem zur Erhitzung geeigneten

Fig. 63.



Mauerwerk steht. Durch die mittlere Oeffnung schüttet man das Gemenge von Braunstein und Kochsalz, durch den Trichter die Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Chlorgas geht durch das Bleirohr E in das Waschgefäß F, in welchem sich Wasser befindet. Aus diesem Waschapparat führt das Bleirohr das gereinigte Gas in den Kasten, in welchem sich das Kalkhydrat befindet.

In neuerer Zeit stellt man nach Monod häufig Chlorgas auf die Weise dar, daß man die bei der Sodafabrikation gewonnene flüssige Säure in Gefäße aus Steinzeug oder aus Sandstein leitet und den Braunstein nicht gepulvert, sondern in großen Stücken auf eine durchlöcherte Platte bringt, welche über dem Niveau der Salzsäure steht. Darauf wird der Apparat erhitzt, bis die Säure ins Sieden kommt. Alle zwölf Stunden wird der

Apparat neu beschickt und die im unteren Theile angesammelte Manganchlorürlösung abgelassen.

Um bei der Anwendung von Kochsalz und Braunstein das Glaubersalz rein von Manganvitriol zu erhalten, hat Clément vorgeschlagen, das aus dem Kochsalze und der Schwefelsäure sich entwickelnde salzsaure Gas in einem besonderen Apparat mit Braunstein zusammenzubringen.

§. 182.

Vereinigung des Chlorgases mit dem Kalkhydrat.

Die Vereinigung des Chlorgases mit dem Kalkhydrat geht in großen Kammern vor sich, die aus Mauersteinen construirt und deren Fugen mit einem aus Pech, Harz und Gyps bestehenden Kitt verstrichen sind. Zuweilen bestehen die Wände der Kammern auch aus Platten aus Sandstein oder aus Gußeisen. Im letzteren Falle sind sie mit einer Auflösung von Asphalt in Benzol oder einfach mit Steinkohlentheer überstrichen. Zum Füllen und Entleeren der Kammer befindet sich an dem einen Ende derselben eine hölzerne Thüre, welche luftdicht verkittet werden kann. Hat die Kammer nur eine geringe Höhe, so breitet man eine Schicht des Kalkhydratpulvers von 3—4 Zoll Dicke auf dem Boden aus und rührt dasselbe mit Hülfe von hölzernen oder eisernen, in diesem Falle mit Theer überzogenen Vorrichtungen von Zeit zu Zeit um. Diese Vorrichtungen befinden sich in den langen Seitenwänden und gehen durch mit Kalkhydrat gefüllte Stopfbüchsen. Ist dagegen die Kammer tief angelegt, so befinden sich darin Gerüste mit Horden, auf denen das Kalkhydrat ausgebreitet wird. Das gewaschene Chlorgas tritt durch eine Oeffnung in der Decke in die Kammer (Fig. 63) ein. Bei der Einwirkung des Chlors auf das Kalkhydrat muß eine Erwärmung der Masse vermieden werden, da sonst kein Chlorkalk, sondern ein Gemenge von Chlorcalcium und chlorsaurem Kalk sich bilden würde. Man zieht es deshalb vor, den Chlorkalk in der kälteren Jahreszeit darzustellen. Der fertige Chlorkalk muß in luftdicht verschlossenen Gefäßen in kühlen und trockenen Localen aufbewahrt werden.

In Mühlhausen im Elsaß wird in den Bleichereien flüssiger Chlorkalk und zwar auf folgende Weise bereitet: Man entwickelt das Chlorgas aus Braunstein und Salzsäure in Glasballons a, a, a (Fig. 64 und 65), welche in einem Galeerenofen im Sandbade erhitzt werden. Das Chlorgas geht durch steinerne Leitungsröhren in ein cylinderförmiges, steinernes Gefäß, in welchem sich Kalkmilch (3 Pfd. Kalkhydrat auf 80 Pfd. Wasser) befindet. Der Ofen b ist von Gußeisen und ist mit Scheidewänden aus Ziegelsteinen versehen, so daß jeder Glaskolben eine besondere Feuerung hat. Die Ver-

Fig. 64.

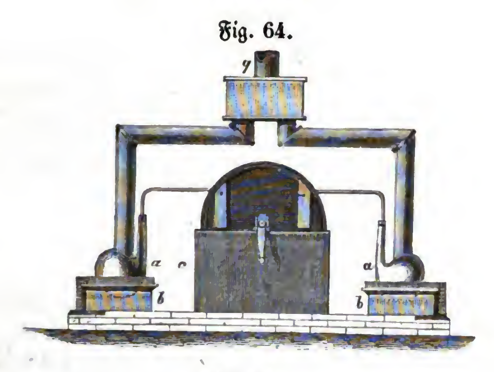
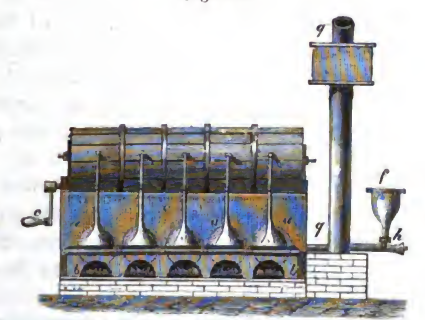


Fig. 65.



brennungsgase entweichen durch das Rohr q. Der Deckel d des Steintroges c ist von Holz und mit Steinkohlenfirniß überzogen; er muß vollkommen luftdicht schließen. Ein Drehkreuz dient zum ununterbrochenen Umrühren der Flüssigkeit. An der Axe desselben befinden sich Rührschaufeln (Fig. 66 und 67), welche beim Herumdrehen nicht weiter als 2 Zoll von den inneren

Fig. 66.

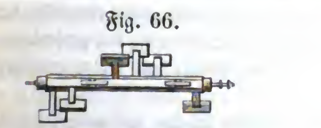
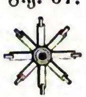


Fig. 67.



Wänden des Troges abstehen dürfen. Die Kalkmilch wird durch die trichterförmige Vorrichtung f in den Trog gebracht, der fertige Chlorkalk durch h abgelassen.

Um jeden Druck in den Gefäßen zu vermeiden, der eine Zertrümmerung derselben herbeiführen könnte, macht man den Trog, welcher die Kalkmilch enthält, weit und nicht sehr tief; man läßt ferner die Gasleitungsröhren nicht in die Flüssigkeit eintauchen, sondern leitet das Gas nur auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Der flüssige Chlorkalk zersetzt sich sehr leicht, selbst in vollkommen vor Luftzutritt geschützten Gefäßen, und kann nicht aufbewahrt werden.

§. 183.
Eigenschaften des Chlorkalks.

Der Chlorkalk ist ein weißes, nach unterchloriger Säure riechendes Pulver, welches aus einem Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und unverändertem Kalkhydrat besteht. Ginge die Bildung des Chlorkalks im Großen genau nach dem §. 177 angegebenen Schema vor sich, so müßten 100 Theile Chlorkalk (CaO, ClO; $CaCl$; $2\ HO$) über 51 Procent Chlor enthalten; die Erfahrung lehrt aber, daß der Chlorgehalt nie höher als bis auf 41 Procent gebracht werden kann. Die besten Sorten des käuflichen Chlorkalks enthalten nie mehr als 32 Procent Chlor, wovon aber nur 30 Procent bleichend wirken, da 2 Procent Chlor in dem gewöhnlichen Chlorkalk stets in Form von chlorsaurem Kalk vorhanden sind.

Der Chlorkalk wird an der Luft durch die darin enthaltene Kohlensäure unter Freiwerden von Chlor zersetzt, daher derselbe geeignet ist, durch Aussetzen an die Luft kleine Menge von Chlorgas zu entwickeln. Stärkere Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Weinsäure, zersetzen ihn sofort, unter Abgabe von Chlor.

Für sich besitzt der Chlorkalk keine bleichenden Eigenschaften, er erhält sie nur in dem Maße, als sich daraus durch seine Zersetzung Chlor entwickelt. Man benutzt diese Eigenschaft des Chlorkalks, um auf türkisch-roth gefärbtem Zeuge weiße Muster hervorzubringen, indem man auf dem rothen Grunde die Muster vermittelst mit arabischem Gummi verdickter Weinsäure aufdruckt und die Zeuge sodann etwa eine Minute lang in Chlorkalklösung taucht. Der Chlor des Chlorcalciums im Chlorkalke wirkt ebenfalls bleichend, indem beim Behandeln des Chlorkalks mit Säuren die frei gewordene unterchlorige Säure und die Salzsäure sich zu Wasser und Chlor umsetzen ($ClO + Cl\,H = 2\ Cl + HO$).

Bringt man Chlorkalk mit 10 Theilen Wasser zusammen, so lösen sich die bleichenden Verbindungen vollständig auf und es bleibt nur der überschüssige Kalk zurück. Beim Erhitzen giebt der Chlorkalk Sauerstoff ab und bildet Chlorcalcium und chlorsauren Kalk ($9\ CaO$, $ClO + 9\ CaCl = 12\ O$

+ CaO, ClO_5 + 17 CaCl). Die nämliche Zersetzung tritt auch beim Kochen einer Lösung von Chlorkalk ein, allmälig sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Anwendungen des Chlorkalks zum Bleichen und zum Desinficiren sind bekannt. In den meisten Fällen läßt sich seine Wirkung auf eine Oxydation in Folge von Ozonbildung zurückführen.

Das Chlorkali und Chlornatron.

§. 184.

Von den Chloralkalien wendet man in der Technik das unterchlorigsaure Kali oder Chlorkali (hypochlorite de potasse, chlorure de potasse, Eau de Javelle, *Ley of Javelle*) und das unterchlorigsaure Natron oder Chlornatron (hypochlorite de soude, chlorure de soude, Liqueur de Labarraque) als Bleichflüssigkeiten (Bleichwasser, Fleckwasser) an. Man stellt diese Substanzen in wässeriger Lösung dar, indem man durch eine Lösung ätzender (I) oder kohlensaurer Alkalien (II) einen Strom Chlorgas leitet:

(I) Kali 2 KO, HO; Chlorgas 2 Cl } geben { Chlorkali (KO, ClO + KCl); Wasser 2 HO

(II) Kohlensaures Kali 4 KO, CO_2; Chlorgas 2 Cl } geben { Chlorkali (KO, ClO + KCl); Zweifach kohlensaures Kali 2 KO, 2 CO_2

Der letzteren Vorschrift giebt man den Vorzug. Man löst 1 Theil Potasche (oder 2 Theile Soda) in 8 Theilen Wasser und leitet durch die Flüssigkeit in der Kälte Chlorgas; es scheidet sich dabei Chlorkalium (oder bei Bereitung von Chlornatron kochsalzhaltiges zweifach kohlensaures Natron) ab.

Im Kleinen stellt man die Chloralkalien durch Zersetzen einer wässerigen Lösung von Chlorkalk mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Alkali dar; es scheidet sich kohlensaurer oder schwefelsaurer Kalk ab, während unterchlorigsaures Alkali und Chlorür gelöst bleiben.

Leitet man zu einem Gemenge von 24 Theilen Potasche und 1 Theil Wasser Chlorgas, so erhält man ein trockenes Gemenge von unterchlorigsaurem Kali, Chlorkalium und zweifach kohlensaurem Kali, welches sehr gut als Bleichmittel angewendet werden kann.

Die Chloralkalien werden in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Sie sind bald wasserhell, bald rosenroth. Letztere Farbe rührt von einem

Mangangehalt her, welchen man ihnen absichtlich zur Erzeugung der gebräuchlichen rothen Farbe giebt. Zu diesem Zweck setzt man eine kleine Menge des Rückstandes von der Entwickelung des Chlorgases zu der Flüssigkeit, in welcher in kurzer Zeit das Mangan des Manganchlorürs in übermangansaures Kali übergeht.

Chlorometrie.

§. 185.

Da bei der Anwendung des Chlorkalks nur der darin enthaltene unterchlorigsaure Kalk nebst seinem Aequivalent Chlorcalcium in Betracht kommen kann, so ist es von Wichtigkeit, die Menge des bleichend wirkenden Chlors im Chlorkalk zu bestimmen, indem davon der Werth des Chlorkalks abhängt. Dasjenige Chlor, welches zur Bildung von chlorsaurem Kalk und zur Bildung von überschüssigem Chlorcalcium dient, kommt hierbei nicht in Betracht.

Die Operationen, durch welche man die Menge des in dem Chlorkalk enthaltenen verwerthbaren Chlors erfährt, faßt man mit dem Namen der Chlorometrie zusammen. Wie wichtig chlorometrische Proben für den Techniker sind, geht daraus hervor, daß viele Chlorkalksorten des Handels höchstens 21, zuweilen aber nicht einmal 12 Procent wirksames Chlor enthalten.

Die Methoden der Chlorbestimmung beruhen auf der Eigenschaft des Chlors, bei Gegenwart von Wasser durch Bildung von Ozon oxydirend zu wirken, so wird z. B. arsenige Säure durch Chlor und Wasser in Arsensäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt:

Arsenige Säure AsO_3 \
Wasser $2\ HO$ } geben { Arseniksäure AsO_5 \
Chlor $2\ Cl$ } { Chlorwasserstoff $2\ ClH$

Aus diesem Schema folgt, daß die Menge des frei werdenden ozonisirten Sauerstoffs genau der Menge des freien und verwerthbaren Chlors entspricht, daß mithin aus der Quantität eines Oxydationsproductes, das durch die Einwirkung von Chlor (Chlorkalk) gebildet wurde, ein Schluß auf die Menge des verwerthbaren Chlors gezogen werden kann. Jedem Aequivalent freien Chlors entspricht ein Aequivalent Sauerstoff, welches sich mit der zu oxydirenden Substanz verbindet.

Von den vielen chlorometrischen Proben, welche vorgeschlagen worden sind, seien aufgeführt:

1) die von Descroizilles,
2) die von Gay-Lussac,
3) die von Penot,
4) die von Mohr,
5) die von Runge,
6) die von Röllner,
7) die von Marezeau,
8) die von Graham-Otto.

§. 186.

Probe von Descroizilles[1]).

Die Probe von Descroizilles gründet sich auf die oxydirende (zerstörende) Wirkung des freien oder verwerthbaren Chlors auf Indigblau.

Man stellt eine Lösung dar von 1 Theil gepulvertem Guatemala-Indig in 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure, indem man beide 6—8 Stunden lang bei 100° digerirt, und verdünnt die Lösung mit 990 Theilen Wasser, so daß man genau 1 Liter (= 1000 Kubikcentimeter) Flüssigkeit hat, welche den Namen berthollimetrische Flüssigkeit führt. Die Prüfung des Chlorkalks wird in einer graduirten, mit einem Glasstöpsel versehenen Röhre, dem Berthollimeter (Decolorimeter, Chlorometer), vorgenommen. Man bringt in dieselbe eine kleine Menge der Indiglösung und setzt dann von dem zu prüfenden Chlorkalk in wässeriger Lösung so viel hinzu, daß unter Umschütteln die blaue Farbe in Braungelb übergegangen ist. Man liest nun die Grade der Chlorlösung ab, die man zusetzen mußte, um diese Wirkung hervorzubringen. Je weniger man von der Chlorlösung hinzusetzen mußte, desto mehr Chlor enthielt sie.

Obgleich man annimmt, daß das Chlor nur das Indigblau, nicht aber das Indigroth und Indigbraun zerstöre, welche letztere während der Probe, mit Salzsäure verbunden, in braunen Flocken sich abscheiden, so ist es doch nicht möglich, daß die Probe von Descroizilles ein hinreichend genaues Resultat gäbe, da das Indigblau selbst in den besten Sorten Indigs in so verschiedener Menge sich findet, daß man die Probe umgekehrt und das Chlorwasser zur Bestimmung des Werthes des Indigs angewendet hat.

---

[1]) F. A. Descroizilles, Der Alkalimeter, Acetimeter und Polimeter. Aus dem Französischen übersetzt von Schaumburg; Eisenach 1833. p. 77.

§. 187.

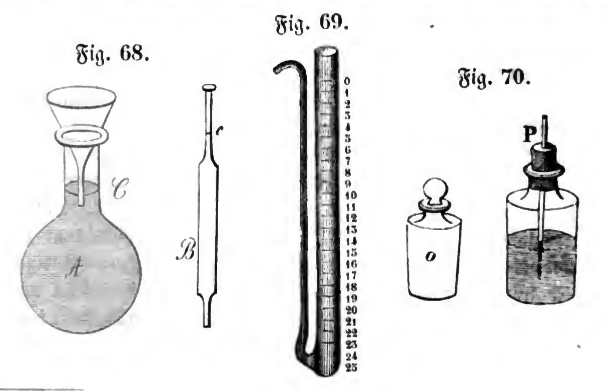
Probe von Gay-Lussac[1]).

Gay-Lussac benutzte die oxydirende Wirkung des Chlorkalks auf arsenige Säure. Als Vergleichungspunkt dient ein Volumen trocknes Chlorgas, das in einem gleichen Volumen Wasser gelöst ist. Wenn man diese Lösung in eine in 100 Theile getheilte (graduirte) Röhre (Bürette) gießt, so entspricht jeder Theil einem Hundertstel Chlor. Andererseits stellt man eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure und Wasser dar, von der Stärke, daß bei gleichem Volumen beide Lösungen sich gegenseitig zersetzen.

Gewöhnlich nimmt man 1 Liter Chlorgas, welches man in 1 Liter destillirtem Wasser löst; die Normallösung von arseniger Säure wird durch das Liter Chlorwasser vollständig zu Arseniksäure oxydirt.

Nimmt man nun eine Lösung von Chlorkalk oder einer anderen Bleichflüssigkeit (Chlorkali oder Chlornatron), deren Chlorgehalt oder Entfärbungsvermögen man kennen lernen will, so kann man, wenn man diese Flüssigkeit in eine Lösung von arseniger Säure gießt, aus der Menge, die zum Zersetzen des Chlorkalks erforderlich ist, auf die in der ursprünglichen Lösung enthaltene Chlormenge einen sicheren Schluß ziehen.

Bei der Ausführung der Probe zerreibt man 10 Gramme des zu prüfenden Chlorkalks mit Wasser und setzt dann, das Unaufgelöste auswaschend, so viel destillirtes Wasser hinzu, daß das Volumen der Flüssigkeit genau 1 Liter beträgt. Hierzu wendet man die Flasche A (Fig. 68) an, welche bis



[1]) Gay-Lussac, Nouvelle instruction sur la chlorométrie, Annal. de Chim. et de Phys. Novembre 1828.

zum Striche C gefüllt, genau 1 Liter faßt. Mit dieser Flüssigkeit füllt man eine graduirte Bürette (Fig. 69) bis zum 0-Strich; dieselbe hat 200 Striche, 100 derselben sind gleich 10 Kubikcentimetern. Hierauf bringt man vermittelst der Pipette B (Fig. 68) 10 Kubikcentimeter der Lösung der arsenigen Säure in das Mischungsgefäß O (Fig. 70), setzt einen Tropfen Indiglösung aus der Flasche P (Fig. 70) hinzu, damit die Flüssigkeit schwach blau gefärbt erscheint, und fügt dann aus der Bürette Chlorkalklösung hinzu, bis die Färbung fast nicht mehr zu bemerken ist. Darauf setzt man abermals einen Tropfen Indiglösung hinzu und dann so lange Chlorkalklösung, bis die Flüssigkeit entfärbt und wasserhell ist.

Zur Darstellung der Normallösung von arseniger Säure löse man durch gelindes Sieden 4,4 Grm. arsenige Säure in etwa 300 Kubikcent. chemisch reiner, verdünnter Salzsäure und setze der Lösung nach dem Erkalten so viel Wasser zu, bis das Ganze $^{9}/_{10}$ eines Liters messe. 10 Kubikcentimeter dieser Flüssigkeit werden nun vermittelst der normalen Chlorlösung titrirt. Angenommen, sie zeige etwas über 111°, also 111,1, so wäre sie um $^{1}/_{9}$ zu stark; es müßte ihr daher noch $^{1}/_{9}$ ihres Volumens Wasser zugesetzt werden. Da man aber zur ersten Probe schon 10 Kubikcentimeter verwendet hat, so wäre das Gesammtvolumen noch $\frac{111,1 \times 890}{100} = 988,79$. 98,79 Kubikcentimeter Wasser blieben der Arseniklösung also noch zuzusetzen, um ihr den Normaltitre zu geben. Diese Verhältnisse würden auch in der That eintreten, wenn die angewendete arsenige Säure chemisch rein wäre, was wol aber selten der Fall ist. Man begnügt sich daher mit einem Volumen von 970 bis 990 Kubikcentimetern.

Aus der nachstehenden Tabelle ergiebt sich, wenn man die verbrauchten Grade der Chlorkalklösung abliest, der Gehalt des Chlorkalks an Chlor in Tausendtheilen eines gleichen Volumens Chlorgas.

Gay-Lussac gründet seine Bestimmung auf den Chlorgehalt, dem Volumen nach berechnet. Enthalten 10 Grm. Chlorkalk 1 Liter Chlorgas bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand, so hat er 100 Grade, und da 1 Liter Chlorgas 3,183 Grm. wiegt, so entsprechen dem Gewicht nach 100° 31,83 Procent Chlor. Es ist daher gleichgültig, ob man den Gehalt in Graden oder in Procenten ausdrückt. Die Procente findet man durch Multiplication der Grade mit 0,3183.

(Siehe Tabelle folgende Seite.)

Chlorkalklösung. Grade.	Chlorgehalt.	Chlorkalklösung. Grade.	Chlorgehalt.	Chlorkalklösung. Grade.	Chlorgehalt.	Chlorkalklösung. Grade.	Chlorgehalt.	Chlorkalklösung. Grade.	Chlorgehalt.
10	1000	59	169	107	93,4	155	64,5	203	49,3
11	909	60	167	108	92,6	156	64,1	204	49,0
12	833	61	164	109	91,7	157	63,7	205	48,8
13	769	62	161	110	90,9	158	63,3	206	48,5
14	714	63	159	111	90,1	159	62,9	207	48,3
15	667	64	156	112	89,3	160	62,5	208	48,1
16	625	65	154	113	88,5	161	62,1	209	47,8
17	588	66	151	114	87,7	162	61,7	210	47,6
18	555	67	149	115	86,9	163	61,4	211	47,4
19	526	68	147	116	86,2	164	61,0	212	47,1
20	500	69	145	117	85,5	165	60,6	213	46,9
21	476	70	143	118	84,7	166	60,2	214	46,7
22	454	71	141	119	84,0	167	59,9	215	46,5
23	435	72	139	120	83,3	168	59,5	216	46,3
24	417	73	137	121	82,6	169	59,1	217	46,1
25	400	74	135	122	82,0	170	58,8	218	45,9
26	385	75	133	123	81,3	171	58,5	219	45,7
27	370	76	131	124	80,6	172	58,1	220	45,5
28	357	77	130	125	80,0	173	57,8	221	45,2
29	345	78	128	126	79,4	174	57,5	222	45,0
30	333	79	127	127	78,7	175	57,1	223	44,8
31	323	80	125	128	78,1	176	56,8	224	44,6
32	312	81	123	129	77,5	177	56,5	225	44,4
33	303	82	122	130	76,9	178	56,2	226	44,2
34	294	83	120	131	76,3	179	55,9	227	44,0
35	286	84	119	132	75,7	180	55,5	228	43,8
36	278	85	118	133	75,2	181	55,3	229	43,6
37	271	86	116	134	74,6	182	54,9	230	43,5
38	263	87	115	135	74,1	183	54,6	231	43,3
39	256	88	114	136	73,5	184	54,3	232	43,1
40	250	89	112	137	73,0	185	54,1	233	42,9
41	244	90	111	138	72,5	186	53,8	234	42,7
42	238	91	110	139	71,9	187	53,5	235	42,5
43	233	92	109	140	71,4	188	53,2	236	42,4
44	227	93	107	141	70,9	189	52,9	237	42,2
45	222	94	106	142	70,4	190	52,6	238	42,0
46	217	95	105	143	69,9	191	52,4	239	41,8
47	213	96	104	144	69,4	192	52,1	240	41,7
48	208	97	103	145	69,0	193	51,8	241	41,5
49	204	98	102	146	68,5	194	51,5	242	41,3
50	200	99	101	147	68,0	195	51,3	243	41,1
51	196	100	100	148	67,6	196	51,0	244	41,0
52	192	101	99	149	67,1	197	50,8	245	40,8
53	189	102	98	150	66,7	198	50,5	246	40,6
54	185	103	97,1	151	66,2	199	50,3	247	40,5
55	182	104	96,1	152	65,8	200	50,0	248	40,3
56	179	105	95,2	153	65,4	201	49,7	249	40,2
57	175	106	94,3	154	64,9	202	49,5	250	40,0
58	172								

§. 188.

Probe von Penot.

Bei der Anwendung der Methode von Gay-Lussac sind zwei Umstände in der Praxis störend, einmal nämlich das Erkennen des totalen Verschwindens der blauen Färbung, wenn die Indiglösung so schwach ist, daß zwei Tropfen derselben schon von $^1/_3$ Grad der Chlorflüssigkeit gebleicht werden; das andere Mal die Bestimmung der Grade durch Rechnung oder durch Aufschlagen der Gay-Lussac'schen Tabellen. Diese Umstände haben Penot in Mühlhausen veranlaßt, die Chlorbestimmung dahin abzuändern, daß er anstatt der Indiglösung ein farbloses jodirtes Papier anwendet, welches sich bei der geringsten Menge freier Säure blau färbt, und eine alkalische Lösung der arsenigen Säure. Das Reagenspapier wird nach folgender Vorschrift dargestellt: Man erhitzt bis zur vollständigen Auflösung und Entfärbung

1 Grm. Jod,
7 „ krystallisirtes kohlensaures Natron,
3 „ Kartoffelstärkemehl,
$^1/_4$ Liter Wasser.

Hierauf setzt man zur Lösung so viel Wasser, daß das Gesammtvolumen $^1/_2$ Liter beträgt und tränkt damit weißes Papier, welches nach dem Trocknen das jodirte Papier darstellt.

Zur Bereitung der Probeflüssigkeit löst man in der Wärme:

4,4 Grm. arsenige Säure,
13 „ krystallisirtes kohlensaures Natron,
in $^3/_4$ Liter Wasser,

und ergänzt dann das Ganze mit Wasser zu 1 Liter. Von dem zu prüfenden Chlorkalk löst man auf gewöhnliche Weise 10 Gramm in 1 Liter Wasser. Das Alkalimeter wird mit der Probeflüssigkeit gefüllt und von dieser nach und nach in die Chloralkalilösung gegossen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf das jodirte Papier gebracht, keine Färbung mehr bewirkt. Die verbrauchten Grade geben direct den Grad des Chlorkalks oder die Anzahl von Litern Chlorgas an, welche in 1 Kilogramm des untersuchten Chlorkalks enthalten sind [1]).

---

[1]) A. Claude hat eine Abänderung des Chlorprobeverfahrens von Gay-Lussac und Penot beschrieben im Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt 1854. p. 663.

§. 189.

Methode von Mohr.

Mohr hat das vorstehende Verfahren von Penot modificirt und bereitet die Arsenikflüssigkeit in folgender Weise: Man wägt 4,95 Grm. reiner trockener arseniger Säure ab, bringt sie in eine kleine Kochflasche und gießt eine Lösung von chemisch reinem kohlensaurem Natron, am zweckmäßigsten doppelt kohlensaures Natron (ungefähr 10 Grm.) hinzu und erhitzt, bis sich die arsenige Säure unter Aufbrausen zu einer klaren Flüssigkeit gelöst hat. Die klare Lösung gießt man in eine Literflasche, welche schon etwas destillirtes Wasser enthält, spült reichlich die Kochflasche nach und füllt endlich die Literflasche bis zur Marke an. Diese Flüssigkeit ist ganz unempfindlich gegen den atmosphärischen Sauerstoff. Die Jodflüssigkeit stellt man durch Auflösen von 12,688 Grm. Jod vermittelst Jodkalium und Verdünnen mit Wasser bis zu 1 Liter dar. Das jodirte Papier ist einfaches Jodstärkepapier; es läßt sich auch entbehren, wenn man ex tempore etwas Stärkelösung mit einigen Tropfen Jodkalium auf einem Porcellanteller mit dem Finger verstreicht. Man führt die Chlorkalkprobe aus, indem man den Chlorkalk erst trocken und dann mit Wasser zerreibt und die aufgelockerten Theile in einer Mischflasche mit weitem Halse schlämmt. Die am Boden des Mörsers bleibenden festen Theile werden zerrieben und abgeschlämmt, bis der Mörser leer und ganz rein ist. Nachdem man die Flüssigkeit abgemessen hat, giebt man Arseniklösung hinzu, bis das Betupfen eines Jodstärkepapiers keine blauen Flecken mehr erzeugt. Alsdann wird Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau jodirt.

Beispiel. Zu 1 Grm. Chlorkalk brachte man 72 Kubikcentimeter arsenigsaures Natron; es wurden verbraucht 0,2 Kubikcentimeter Jodlösung (Titer: gleich stark wie die Arseniklösung, d. h. Volumen gegen Volumen). folglich blieben 71,8 Kubikcent. arsenigsaures Natron. Der Chlorkalk enthält demnach 25,460 Procent wirksames Chlor, da jeder Kubikcentimeter der verbrauchten Arseniklösung 0,003546 Grm. wirksamem Chlor entspricht (0,003546 + 71,8 = 0,2546).

§. 190.

Methode von Nöllner und Fordos und Gélis.

Auf die Eigenschaft des freien Chlors, schweflige Säure und unterschweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydiren, gründete vor längerer Zeit Duflos eine Chlorkalkprobe. Darauf fußend bildete Nöllner seine chlorometrische Probe. Sie beruht auf der Umwandelung von unterschwefligsaurem Natron durch das Chlor in schwefelsaures und Ausfällen der Schwefelsäure

durch Barytsalz. Man zerreibt ungefähr 1 Grm. Chlorkalk mit 2 Grm. unterschwefligsaurem Natron in einem Mörser, bringt das Ganze mit Wasser in ein Kölbchen, erwärmt im Wasserbade und zersetzt das im Ueberschuß zugesetzte unterschwefligsaure Natron mit Salzsäure so lange, bis die Flüssigkeit klar und der Schwefel in Tropfen zusammengeballt ist. Aus dem Filtrat wird dann durch Chlorbarium schwefelsaurer Baryt gefällt und gewogen.

$$\left.\begin{matrix} NaO, S_2O_2 \\ 3\,HO \\ 4\,Cl \end{matrix}\right\} \text{geben} \left\{\begin{matrix} 2\,SO_3 \\ Na\,Cl \\ 3\,Cl\,H \end{matrix}\right.$$

Es entsprechen 2 Aequivalente Schwefelsäure 4 Aequivalenten Chlor oder 1 Aequivalent $BaO, SO_3 = 2$ Aequivalenten Chlor, also 116,8 Gewichtstheile schwefelsaurer Baryt entsprechen 71,5 Gewichtstheilen Chlor. Da das unterschwefligsaure Natron an der Luft sowol trocken, wie in Auflösung unveränderlich ist und durch seine vielseitige Anwendung als Antichlor, in der Photographie u. s. w. man sich solches leicht jederzeit durch den Handel vollkommen rein (?) verschaffen kann, da ferner die Umwandelung desselben durch Chlor in schwefelsaures Salz so leicht geschieht und bei der Zersetzung durch Salzsäure auch nur schweflige Säure und Schwefel, ohne Spur von Schwefelsäure, gebildet werden, so ist Röllner geneigt, dieser Methode vor allen den Vorzug zu geben. Eine als Handelswaare gute Sorte Chlorkalk muß nach Röllner's Methode wenigstens die Hälfte schwefelsauren Baryt liefern, was 30 Procent Chlor entspricht. Wenn der Verfasser die Genauigkeit der Methode empfiehlt, so ist nichts dagegen einzuwenden, vorausgesetzt, daß das angewendete unterschweflige Natron vollkommen schwefelsäurefrei und die Salzsäure frei von Chlor ist; was aber die Schnelligkeit derselben im Vergleich mit den Titeirmethoden betrifft, so möchte man wol einige Bedenken erheben dürfen, namentlich wenn, wie Röllner vorschreibt, die Beschleunigung mit dadurch erreicht werden soll, daß das noch feuchte Filter mit dem schwefelsauren Baryt im Platintiegel getrocknet und sofort darin geglüht werden soll.

Fordos und Gélis empfehlen das unterschwefligsaure Natron anstatt der arsenigen Säure bei der Probe von Gay-Lussac. Zur Darstellung der Normalflüssigkeit löst man 2,77 Grm. unterschwefligsaures Natron in 1 Liter Wasser. Diese Flüssigkeit, welche der Gay-Lussac'schen Arseniklösung äquivalent ist, würde genau ihr gleiches Volumen Chlor zerstören.

Nachdem man in das Mischungsglas 10 Kubikcentimeter der Normallösung von unterschwefligsaurem Natron gegossen hat, muß man 100 Theile Wasser hinzufügen, das Gemisch schwach ansäuern und mit einigen Tropfen

diglösung färben. Wenn man dann die zu probirende Chlorkalklösung hineingießt, so wird sie sich wie die Arseniklösung verhalten, d. h. die blaue Farbe wird sehr lange verbleiben und nur dort allmälig zerstört werden, wo die Chlorflüssigkeit hinfällt; dies gestattet, den Zeitpunkt, wo die Operation ihr Ende erreicht hat, genau zu erkennen. Da die Auflösungen der unterchlorigsauren Salze neutral oder alkalisch sind, so muß, damit ihre Einwirkung auf das unterschwefligsaure Natron vollständig erfolgen kann, die Flüssigkeit schwach sauer sein. Die Säure veranlaßt nicht aus der Flüssigkeit einen Niederschlag von Schwefel, wenn die Flüssigkeit auf die angegebene Weise mit Wasser verdünnt worden ist, und wenn man rasch operirt, läßt sich nach dieser Methode der Titer des Bleichsalzes genau bestimmen.

§. 191.

Methode von Runge.

Das chlorometrische Verfahren von Runge beruht darauf, daß 1) Chlorkalk, mit einer Auflösung von Eisenchlorür zusammengebracht, letzteres in Eisenchlorid überführt, dessen Menge in einem bestimmten Verhältnisse zu dem in dem Chlorkalk enthaltenen verwerthbaren Chlor steht; 2) Kupfer sich in reiner Salzsäure nicht löst, auch in der Siedehitze nicht, wenn die Luft ausgeschlossen ist; 3) dagegen sogleich eine Auflösung des Kupfers erfolgt, wenn die Flüssigkeit Eisenchlorid enthält; indem das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt wird, während das Kupfer in Kupferchlorür übergeht:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Eisenchlorid } Fe_2\,Cl_3\\ \text{Kupfer } 2\,Cu\end{array}\right\}\text{ geben }\left\{\begin{array}{l}\text{Eisenchlorür } 2\,Fe\,Cl\\ \text{Kupferchlorür } Cu_2\,Cl.\end{array}\right.$$

Man verfährt in folgender Weise: Man schüttet in einen langhalsigen Kolben 2 Grm. des zu prüfenden Chlorkalks, gießt 30 Grm. destillirtes Wasser darauf, bringt eine Auflösung von Eisenchlorür, die man unmittelbar vor Anstellung des Versuchs durch Auflösen von 0,6 Grm. reinem Eisen in Salzsäure dargestellt hat, dazu und schüttelt um. Darauf gießt man Salzsäure im Ueberschuß hinzu, legt ein Stück Kupferblech von genau 4 Grm. Gewicht hinein und kocht so lange, bis die dunkle Farbe der Flüssigkeit sich in eine blaßgelblich-grüne verwandelt hat. Alsdann wird das Kupfer herausgenommen, mit Wasser abgespült, getrocknet und gewogen. Ein Gewichtsverlust des Kupfers von 63,4 (= 2 Cu) entspricht 35,5 (= Cl) verwerthbarem Chlor im Chlorkalk.

§. 192.
Methode von Marezeau.

Marezeau berechnet aus der Menge Quecksilberchlorür, die durch Chlor in Quecksilberchlorid umgewandelt wird, die Menge des Chlors im Chlorkalk:

Quecksilberchlorür $Hg_2Cl = 235,5$	geben	Quecksilberchlorid
Chlor $Cl = 35,5$		$2\,HgCl = 271$
271		

Als Probeflüssigkeit verwendet man eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche 0,036 Grm. Quecksilber in 1 Kubikcentim. enthält, so daß 2,5 Kubikcentim. dieser Flüssigkeit 0,005 Liter Chlor erfordern, um Quecksilberchlorür zu bilden, und noch eben so viel, um in Quecksilberchlorid überzugehen. Die Verfahrungsweise ist folgende: Man bringt 2,5 Kubikcentim. der Probeflüssigkeit in ein Cylinderglas, verdünnt mit Wasser und setzt unter fortwährendem Umrühren verdünnte Salzsäure hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Von dem zu prüfenden Chlorkalk löst man 5 Grm. in $1/2$ Liter Wasser, bringt diese Lösung in eine in halbe Kubikcentimeter eingetheilte Bürette und setzt dieselbe zu der Probeflüssigkeit, bis unter beständigem Umrühren der Niederschlag völlig verschwunden ist. Aus der Anzahl der verbrauchten Grade der Chlorkalklösung ermittelt man den Chlorgehalt des Chlorkalks.

Die Methode von Marezeau ist im Principe vollkommen richtig; nur ist sie in ihrer Ausführung mit einer Fehlerquelle behaftet, welche die Methode, so wie sie Marezeau angiebt, unrichtig macht. Da die zum Fällen des salpetersauren Quecksilberoxyduls angewendete Salzsäure im Ueberschuß zugesetzt wird, so muß dieselbe, indem sie auf die Salpetersäure wirkt, Chlor abgeben. Bei Benutzung eines anderen löslichen Quecksilberoxydulsalzes, als des salpetersauren, fällt dieser Fehler hinweg [1]).

§. 193.
Probe von Graham und Otto.

Die oxydirende Einwirkung des Chlorkalks auf das Oxydul des Eisenvitriols wurde schon vor langer Zeit von Dalton [2]) als Mittel empfohlen,

---

[1]) Die von Marezeau berechnete Tabelle findet sich in Erdmann's Journal für techn. u. ökonom. Chemie 1831. Bd. XII. p. 68.

[2]) Dalton, Schweigger's Journal (alte Folge) Bd. X. p. 434.

um die Bleichkraft des Chlorkalks zu ermitteln. Graham machte auf diese chlorometrische Methode aufmerksam und verbesserte sie, welche man in Deutschland, da Otto der Bearbeiter des Graham'schen Lehrbuches der Chemie ist, unter dem Namen der Graham-Otto'schen Probe kennt.

Folgendes Schema giebt die bei dieser Probe stattfindende Reaction an:

Eisenoxydul 2 FeO Chlor Cl Wasser HO	geben	Eisenoxyd $Fe_2\ O_3$ Salzsäure HCl.

100 Theile Chlor oxydiren 783 Theile krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul, der Chlorgehalt eines Chlorkalkes verhält sich demnach zu der Quantität des Eisenvitriols, die er oxydirt, wie 100 : 783. Die Umwandelung des Oxyduls in Oxyd wird durch Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz) ermittelt, das durch Eisenoxydullösung, nicht aber durch Oxydlösung gefällt wird.

Zu dem chlorometrischen Versuche werden 1,566 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in etwas Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Hierauf reibt man 2 Grm. des zu prüfenden Chlorkalks mit Wasser zu einem höchst zarten Brei, verdünnt diesen mit Wasser und gießt die Flüssigkeit in die in 100 Kubikcentimeter eingetheilte Bürette; dann setzt man so viel Wasser hinzu, bis die Bürette bis 0° angefüllt ist. Nun gießt man von der Chlorkalkflüssigkeit in kleinen Quantitäten so lange zu der Eisenoxydullösung, bis alles Oxydul in Oxyd übergeführt ist, und ein Tropfen der Lösung einen Tropfen einer verdünnten Ferridcyankaliumlösung nicht mehr blau fällt. Um den Procentgehalt zu erfahren, braucht man nur die Zahl 1000 durch die verbrauchten Grade der Chlorkalkflüssigkeit zu dividiren. Sind z. B. bei dem Versuche 40 Grade der Chlorkalklösung verbraucht worden, so enthält der Chlorkalk 25 Procent Chlor, denn $\frac{1000}{40} = 25$.

Folgende Tabelle erspart die Rechnung:

Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.	Verbrauchte Grade der Chlorkalkflüssigkeit.	Procente an bleichendem Chlor.
33	30,3	53	18,8	73	13,7
34	29,4	54	18,5	74	13,5
35	28,6	55	18,2	75	13,3
36	28,0	56	17,8	76	13,1
37	27,0	57	17,5	77	13,0
38	26,3	58	17,2	78	12,8
39	25,6	59	17,0	79	12,7
40	25,0	60	16,7	80	12,5
41	24,4	61	16,4	81	12,3
42	24,0	62	16,1	82	12,2
43	23,3	63	15,9	83	12,0
44	22,7	64	15,6	84	11,9
45	22,2	65	15,4	85	11,7
46	21,7	66	15,1	86	11,6
47	21,3	67	14,9	87	11,5
48	20,8	68	14,7	88	11,3
49	20,4	69	14,5	89	11,2
50	20,0	70	14,3	90	11,1
51	19,6	71	14,0	95	10,5
52	19,2	72	13,9	100	10,0

Bei sehr gutem Chlorkalk muß die Menge des Chlorkalks verdoppelt werden; in diesem Falle setzt man bei der Rechnung für die Zahl 1000 die Zahl 2000 oder verdoppelt die Procente der Tabelle. Bei Chlorkalksorten, die weniger als 10 Procent Chlor enthalten, nimmt man 4 Grm. Chlorkalk und dividirt dann die Procente der Tabelle durch 2.

Claude und nach ihm Wittstein haben in neuerer Zeit darauf aufmerksam gemacht, daß, wie genau man auch verfahre, man doch stets nach der vorstehenden chlorometrischen Probe einen Procentgehalt erhalte, welcher einige Grade niedriger sei, als der durch arsenige Säure nach Gay-Lussac's Methode angezeigte. Der Chlorgeruch sei persistent und doch nehme die Probe nicht die braune Färbung an, welche das gänzliche Verschwinden von Eisenoxydul anzeigen soll. Es scheine während des Versuchs trotz aller Vorsicht etwas Chlorgas zu entweichen, und es sei nicht möglich, mit einem Aequivalente Chlorkalk vier Aequivalente Eisenvitriol zu oxydiren. Von anderer Seite angestellte Versuche haben ergeben, daß die chlorometrische Probe

mit Eisenvitriol an Genauigkeit der von Gay-Lussac nicht nachsteht, daß sie dagegen, was Sicherheit der Ausführung anbelangt, immer noch vor jeder anderen den Vorzug verdient.

Claude fand bei der Ermittelung des Chlorgehalts von Chlorkalkproben der Münchener Industrieausstellung des Jahres 1854:

Nr.	Gefundene Grade nach		Berechnete Procente.	Gefundene Procente mit Eisenvitriol.	Von dem Fabrikanten angegebene	
	Gay-Lussac.	Penot.			Grade.	Procente.
1	120	120	38,20	37	126	0
2	100	100	31,83	31	100	0
3	97	97	30,87	30,05	100	0
4	96,1	96	30,60	29,77	110	0
5	95,2	95	30,30	29,50	0	35
6	74,1	74	23,60	22,98	0	25
7	71,4	71	22,72	22,12	0	0
8	70,4	70	22,47	21,87	0	35
9	68,5	68	21,80	21,30	0	26
10	53,2	53	16,93	16,40	0	30

Vorstehende Zahlen differiren nicht unbedeutend und erweisen auf das Klarste die Nothwendigkeit einer allgemein eingeführten und gleichförmigen chlorometrischen Probe, auf welchen Grundsätzen sie auch beruhen mag, wofern sie untrüglich, leicht und schnell ausführbar ist.

Chlorsaures Kali.

§. 194.

Das chlorsaure Kali (chlorate de potasse, poudre brontique, *chlorate of potasse*), KO,ClO_5 besteht in 100 Theilen aus

Kali	38,44
Chlorsäure	61,56
	100,00

und wurde früher dargestellt, indem man Chlorgas durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali leitete, wobei alle Kohlensäure entwich und eine Lösung entstand, welche chlorsaures Kali und Chlorkalium enthielt:

Kohlensaures Kali 6 KO, CO_2 Chlorgas 6 Cl	geben	Kohlensäure 6 CO_2 Chlorsaures Kali KO, ClO_5 Chlorkalium 5 KCl.

Das chlorsaure Kali krystallisirt aus der Flüssigkeit zuerst heraus. Die Mutterlauge liefert beim Abdampfen Chlorkalium. Die Krystalle von chlorsaurem Kali werden mit kaltem Wasser abgewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt. 100 Kilogr. Potasche geben 9—10 Kilogr. chlorsaures Kali, nach anderen Angaben nur 6 Procent gereinigtes Salz. Mackenzie hat vorgeschlagen, um bei der Darstellung von chlorsaurem Kali nur dieses Salz und kein Chlorkalium zu erhalten, mit dem Chlorgas zugleich Sauerstoff oder atmosphärische Luft in die Kalilösung treten zu lassen. Es hat sich aber gezeigt, daß dadurch die Ausbeute an chlorsaurem Kali nicht größer wird.

Gegenwärtig stellt man das chlorsaure Kali dar, indem man Chlorgas auf Kalkmilch bei höherer Temperatur einwirken läßt; es entsteht Chlorcalcium und chlorsaurer Kalk, welcher letztere durch Chlorkalium zersetzt wird. Die gewöhnliche Darstellungsmethode besteht darin, daß man Chlorgas in eine Mischung auf 1 Aequivalent Chlorkalium und 6 Aequivalente Kalkhydrat, welche mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist, leitet. Aus der Lösung krystallisirt beim Eindampfen und Erkaltenlassen das chlorsaure Kali heraus, während Chlorcalcium in der Mutterlauge bleibt. Auch durch Kochen einer Chlorkalklösung und Eindampfen derselben bis zur Trockne bildet sich chlorsaurer Kalk, der durch kohlensaures Kali oder Chlorkalium in chlorsaures Kali übergeführt wird. Alter Chlorkalk, der seine Bleichkraft zum größten Theile schon verloren, enthält chlorsauren Kalk und läßt sich vortheilhaft noch zur Fabrikation von chlorsaurem Kali anwenden.

Das chlorsaure Kali krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die luftbeständig sind, sich in 16 Theilen Wasser von 15°, 8 Theilen Wasser von 35° und 1,6 Theilen Wasser von 100° auflösen, beim Erhitzen Sauerstoff abgeben und beim Zusammenreiben mit brennbaren Körpern auf das heftigste explodiren. Es findet jetzt hauptsächlich Anwendung in der Feuerwerkerei als Zusatz zur Masse der Zündhütchen und der Zündpillen der Zündnadelgewehre und als oxydirendes Mittel in der Zeugdruckerei. Zu letzterem Zwecke setzt man den aufzudruckenden Farben einige Procente chlorsaures Kali zu und fixirt die Farbe nach dem Aufdrucken durch Hochdruckwasserdämpfe (3 bis 4 Atmosphären). Bei dieser hohen Temperatur findet eine Zersetzung des chlorsauren Kalis in Berührung mit der organischen Substanz statt, wodurch eine Oxydation und theilweise Zerstörung des Farbstoffes stattfindet. Häufig wird der Farbstoff durch diese Behandlung auch lebhafter und schöner.

Das Ammoniak und die Ammoniaksalze.

§. 195.

Flüssiges Ammoniak.

Das Ammoniak (NH_3) ist in technischer Beziehung sehr wichtig, nicht nur, daß es indirect das Rohmaterial zur Herstellung der Salpetersäure und der salpetersauren Salze bildet, wird es auch direct angewendet zum Extrahiren der Orseille, der Cochenille u. s. w., zum Ausziehen des Kupfers, zum Auflösen des Silbers, in der Schnupftabakfabrikation u. s. w. Das reine Ammoniak erscheint als farbloses Gas von stechendem, zu Thränen reizendem Geruche und ätzendem alkalischem Geschmacke. Ein Volumen Wasser löst 4—500 Volumen dieses Gases und bildet dann das flüssige Ammoniak oder den Salmiakgeist (ammoniaque liquide, *liquid ammonia*). Bei erhöhter Temperatur und an der Luft verliert diese Flüssigkeit den größten Theil des darin aufgelösten Ammoniaks; sie zieht ferner Kohlensäure aus der Luft an. Aus diesem Grunde muß dieselbe in gut verschlossenen Gefäßen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Aus dem specifischen Gewichte des flüssigen Ammoniaks kann man nach Davy nach folgender Tabelle die Procente des reinen Ammoniaks erfahren:

Spec. Gew.	Ammoniak.	Wasser.	Spec. Gew.	Ammoniak.	Wasser.
0,875	32,50	67,50	0,951	12,40	87,60
0,900	26,00	74,00	0,954	11,56	88,40
0,905	25,39	74,63	0,957	10,82	89,18
0,925	19,54	84,46	0,959	10,27	89,83
0,932	17,52	82,48	0,961	9,60	90,40
0,938	15,88	84,12	0,969	9,50	90,50
0,943	14,53	85,47	1,000	0,00	100,00
0,947	13,46	86,54			

Otto und neuerdings Carius haben über den Gehalt an Ammoniak in der Ammoniakflüssigkeit folgende Tabelle berechnet:

Specifisches Gewicht.	Procente Ammoniak.	Specifisches Gewicht.	Procente Ammoniak.	Specifisches Gewicht.	Procente Ammoniak.
0,8844	36	0,9569	10,625	0,9678	7,750
0,8885	34	0,9574	10,500	0,9683	7,625
0,8929	32	0,9578	10,375	0,9688	7,500
0,8976	30	0,9583	10,250	0,9692	7,375
0,9001	29	0,9588	10,125	0,9697	7,250
0,9026	28	0,9593	10,000	0,9702	7,125
0,9078	26	0,9597	9,875	0,9707	7,000
0,9133	24	0,9602	9,750	0,9711	6,875
0,9251	20	0,9607	9,625	0,9716	6,750
0,9347	17	0,9612	9,500	0,9721	6,625
0,9414	15	0,9616	9,375	0,9726	6,500
0,9484	13	0,9621	9,250	0,9730	6,375
0,9517	12,000	0,9626	9,125	0,9735	6,250
0,9521	11,875	0,9631	9,000	0,9740	6,125
0,9526	11,750	0,9636	8,875	0,9745	6,000
0,9531	11,625	0,9641	8,750	0,9749	5,875
0,9536	11,500	0,9645	8,625	0,9754	5,750
0,9540	11,375	0,9650	8,500	0,9759	5,625
0,9545	11,250	0,9654	8,375	0,9764	5,500
0,9550	11,125	0,9659	8,250	0,9768	5,375
0,9555	11,000	0,9664	8,125	0,9773	5,250
0,9556	10,950	0,9669	8,000	0,9778	5,125
0,9559	10,875	0,9673	7,875	0,9783	5,000
0,9564	10,750				

§. 196.

Gewöhnlich stellt man das flüssige Ammoniak dadurch dar, daß man ein billiges Ammoniaksalz, entweder Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak, in der Wärme durch Aetzkalk zersetzt und das sich entwickelnde Ammoniakgas in Wasser auffängt:

Salmiak $NH_4\,Cl = 53{,}5$
Kalkhydrat $CaO, HO = 37$
geben
Ammoniak $NH_3 = 17$
Chlorcalcium $Ca\,Cl = 55{,}5$
Wasser $2\,HO = 18$

90,5 — 90,5

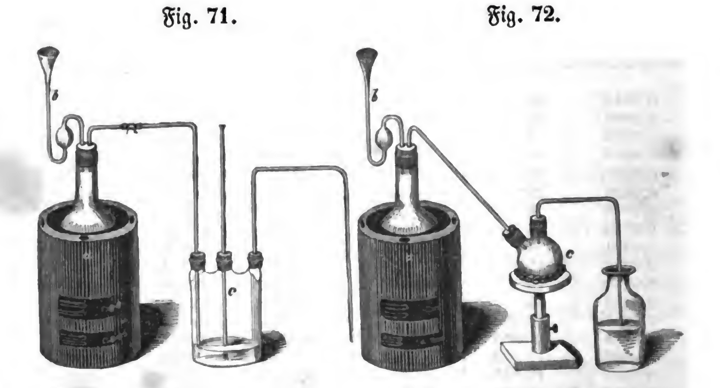
oder

Schwefels. Ammon. $NH_4\,O, SO_3 = 66$
Kalkhydrat $CaO, HO = 37$
geben
Ammoniak $NH_3 = 17$
Gyps $CaO\,SO_3 + 2\,HO = 86$

103 — 103

Zur Herstellung des flüssigen Ammoniaks in kleinem Maßstabe wendet man einen der beiden, Fig. 71 und 72 abgebildeten Apparate an. Den

Fig. 71. Fig. 72.



Kolben a beschickt man mit einem innigen Gemenge von 5 Theilen fein gepulvertem Salmiak und 4 Theilen Aetzkalk, welcher vorher mit der nöthigen Menge Wasser gelöscht und gesiebt worden ist, setzt dann so viel Wasser hinzu, daß die Masse Klumpen bildet, und setzt den Apparat übrigens so zusammen, wie es die Abbildungen zeigen. In der Woulff'schen Flasche oder in der Kugelvorlage c befindet sich etwas Kalkmilch, um das aus dem Gemenge sich entwickelnde Ammoniakgas zu reinigen. Das aus dem Waschgefäß abgehende Rohr leitet man in das Wasser, das in flüssiges Ammoniak übergeführt werden soll. Das Gefäß, in dem sich dieses Wasser befindet, darf, da durch die Gasabsorption beträchtliche Volumenvergrößerung stattfindet, nur bis zu $^2/_3$ angefüllt sein. Der Kolben befindet sich in einem Sandbad und wird durch ein darunter befindliches Feuer erhitzt. Nach beendigter Gasentwickelung bleibt in dem Kolben ein Gemenge von basischem Chlorcalcium mit Kalksilicat (entstanden durch die Einwirkung des Kalks auf den Thon, der in jedem Kalk in kleiner Menge sich findet).

Bei der fabrikmäßigen Bereitung von flüssigem Ammoniak wendet man zur Zersetzung des Salmiaks des Kalkhydrats gußeiserne Gefäße an. Benutzt man anstatt des Salmiaks das schwefelsaure Ammoniak, so ist zu berücksichtigen, daß es nur 23 Procent Ammoniak giebt, während der Salmiak 32 Procent liefert.

Man hat auch vorgeschlagen, das bei der Gasfabrikation aus Steinkohlen sich entwickelnde Ammoniakgas zur Bereitung des flüssigen Ammoniaks zu benutzen: Die bei dieser Fabrikation erhaltenen Condensationswässer enthalten neben anderen Producten kohlensaures Ammoniak und Schwefel-

ammonium; indem man diese Wässer mit gelöschtem Kalk destillirt, entwickelt sich Ammoniak und es bleiben kohlensaurer Kalk und Schwefelcalcium zurück.

Nach einem andern Vorschlage wird das rohe Destillat aus den Knochen, welches große Mengen von unreinem kohlensaurem Ammoniak enthält, auf flüssiges Ammoniak verarbeitet. Es wird zu diesem Zwecke das Destillat mit Chlorcalcium versetzt, wodurch sich kohlensaurer Kalk und Salmiak bilden. Man trennt die Lösung des letzteren durch Filtration von dem unlöslichen kohlensauren Kalk und kocht sie einige Stunden lang, um empyreumatische Theile und ölige Producte, welche das flüssige Ammoniak verunreinigen würden, zu verjagen. Zweckmäßig ist es, während des Kochens gepulverten Spatheisenstein zuzusetzen, um alles Schwefelammonium, das in der Flüssigkeit neben dem Salmiak enthalten ist, in unlösliches Schwefeleisen überzuführen. Darauf wird wie gewöhnlich die Flüssigkeit in der Wärme mit Kalkhydrat zersetzt.

Auch die Destillation des Guano mit Kalkhydrat ist zur Darstellung von Ammoniakgas im Großen empfohlen worden. Allerdings bietet der Guano immer noch eine der wohlfeilsten Ammoniakquellen, da bei dieser Ammoniakdarstellung nicht nur die in dem Guano enthaltenen Ammoniaksalze, sondern auch die Harnsäure darin, der Harnstoff ꝛc. Ammoniak liefern. Das so erhaltene Ammoniak enthält jedoch immer Ammoniakbasen (Methylamin, Propylamin ꝛc.) beigemengt.

Zu verschiedenen technischen Zwecken, wie z. B. bei der Bereitung der Orseille, bei der Herstellung der Urinküpe, ist ein unreines flüssiges Ammoniak, wie man es durch Faulen von Harn erhält, genügend.

§. 197.
Kohlensaures Ammoniak.

Die Verbindung des Ammoniaks mit der Kohlensäure, die in der Technik Anwendung findet, ist das anderthalb kohlensaure Ammoniak oder Ammoniaksesquicarbonat (sesquicarbonate d'ammoniaque, *sesquicarbonate of ammonia*). Man erhält es in unreinem Zustande

1) durch Fäulniß stickstoffhaltiger Thiersubstanzen,
2) durch trockne Destillation derselben,
3) als Nebenproduct bei der Gasbereitung.

Wenn stickstoffhaltige organische Körper faulen, so entwickelt sich stets kohlensaures Ammoniak. So z. B. in größerer Menge beim Faulen des Harns, dessen Harnstoff sich durch Fäulniß in kohlensaures Ammoniak verwandelt. Der gefaulte Harn wird entweder für sich benutzt, so unter Anderm zum Entschweißen der Wolle, zum Entfetten des Tuchs, in der Alaunfabrikation, oder der Destillation unterworfen. Das dabei erhaltene Destillat

führt den Namen **Harngeist**. Man destillirt dabei von 10 Eimern gefaulten Harns 3 Eimer ab. Der Harngeist wird durch Behandeln mit Gyps in schwefelsaures Ammoniak verwandelt und letzteres zur Darstellung von Salmiak benutzt.

In Paris ist die Darstellung von Ammoniaksalzen aus gefaultem Harn so bedeutend, daß man die Menge derselben auf 18,000 Centner jährlich anschlagen kann.

Bei der **trocknen Destillation** von Thiersubstanzen, wie Knochen, Thierhäute, Fleisch, Horn etc., erhält man kohlensaures Ammoniak, welches sich zum Theil in den Kühlgefäßen in festem Zustande als sogenanntes **Hirschhornsalz** (Sal cornu cervi, s. Ammonium carbonicum pyro-oleosum, sel de corne de cerf, *salt of hartshorn*) absetzt, zum Theil aber auch in der Flüssigkeit gelöst ist (Hirschhornspiritus, Spiritus cornu cervi). Ist der Hauptzweck der Operation Thierkohle behufs der Darstellung von Blutlaugensalz (Bd. I. p. 448), so wird die Destillation der Thiersubstanzen bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen, damit die zurückbleibende Kohle so stickstoffhaltig als möglich sei. Zu diesem Behufe bringt man die Thiersubstanzen in eiserne Cylinder a durch den Deckel b (Fig. 73); dieser Cylinder

Fig. 73.



endigt an dem anderen Ende in ein enges Rohr c, welches luftdicht mit der ersten Tonne d verbunden ist; die Tonne d steht durch ein Rohr mit einer zweiten e, diese mit einer dritten u. s. f. in Verbindung. Wird der Cylinder, der über einem geeigneten Feuerungsraum eingemauert ist, erhitzt, so condensiren sich in der ersten Tonne wässeriges Ammoniak und eine ölartige, dickliche, schwarzbraune Flüssigkeit (**thierisches Oel, Hirschhornöl**), in der zweiten außer diesen Substanzen noch festes kohlensaures Ammoniak, das nach beendigter Destillation aus den Fässern entfernt wird. Das so erhaltene kohlensaure Ammoniak ist mit thierischem Oel imprägnirt, von welchem es durch Auflösen in Wasser, Filtriren durch Thierkohle, Abdampfen und nochmalige Sublimation befreit werden kann. Man kann das kohlensaure Ammoniak auch durch Sublimation mit Thierkohle reinigen.

250 Kilogr. Harn geben bei der trockenen Destillation

		in 100 Theilen:
Thierkohle	75 Kilogr.	30
Auflösung von kohlensaurem Ammoniak von 15° Baumé	125 ,,	50
Thierisches Oel	40 ,,	16
Verlust	10 ,,	4.

Von dem bei der Destillation der Steinkohlen behufs der Leuchtgasfabrikation erhaltenen Ammoniak in Gestalt von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium wird bei der Beschreibung der Salmiakfabrikation die Rede sein.

Vollkommen reines kohlensaures Ammoniak erhält man durch Sublimation eines Gemenges von 1 Theil Salmiak mit 3 Theilen Kreide:

Salmiak $3\,NH_4\,Cl = 160{,}5$	geben	Kohlens. Amm. $2\,NH_4O, 3\,CO_2$	$= 118$
Kreide $3\,CaO, CO_2 = 150$		Chlorcalcium $3\,CaCl$	$= 166{,}5$
		Ammoniak $NH_4\,O$	$= 26$
310,5			310,5

Das kohlensaure Ammoniak bildet eine weiße krystallinische Masse, die stark nach Ammoniak riecht, an der Luft reines Ammoniak abgiebt und dadurch in zweifach kohlensaures Ammoniak übergeht. Seines stechenden Geruchs wegen führt es den Namen Riechsalz (*smell salt*). Das unreine kohlensaure Ammoniak ist das Rohmaterial zur Herstellung der übrigen Ammoniaksalze; man verwendet es ferner eben so, wie das unreine Aetzammoniak, als Fleckwasser, zum Lösen von Fett, zum Extrahiren von Kupfer aus seinen Erzen, zum Ausziehen von Flechtenfarbstoffen in der Fabrikation von Orseille u. s. w. Das reine kohlensaure Ammoniak findet in der Heilkunde Anwendung und dient außerdem in der Zucker- und Lebkuchenbäckerei zum Auftreiben des Teiges.

Das zweifach kohlensaure Ammoniak (bicarbonate d'ammoniaque, *bicarbonate of ammonia*) $NH_4\,O, HO, 2\,CO_2$ bildet sich, wie erwähnt, aus dem anderthalb kohlensauren Ammoniak durch Austreten von Ammoniak. Interessant ist das Vorkommen dieser Verbindung in einem Guanolager an der Westküste von Patagonien in so bedeutenden Quantitäten, daß vor etwa zehn Jahren das natürliche zweifach kohlensaure Ammoniak einen Handelsartikel bildete. Es erschien nach Uler in mehreren Loth schweren krystallinischen, durchscheinenden Stücken von gelblicher Farbe und eingeschlossenen Schmutztheilen. Specifisches Gewicht = 1,45. Härte = 1,5. Die Analyse einer Probe ergab

Ammoniak	20,44
Kohlensäure	54,35
Wasser	21,54
Unlösliche organische Theile	4,67
	100,00.

§. 198.
Salmiak.

Der Salmiak (Chlorammonium, salzsaures Ammoniak, sel ammoniac, hydrochlorate d'ammoniaque, *sal ammoniac, hydrochlorate of ammonia*) NH_4Cl besteht in 100 Theilen aus

Ammoniak	31,83	oder	Ammonium	33,75
Salzsäure	68,22		Chlor	66,25

und findet sich als vulkanisches Product schon fertig gebildet in der Natur. Am Aetna ist der Salmiak häufig und in großer Menge vorgekommen, so z. B. auf den Laven von 1635 und 1669 in solcher Quantität, daß er eingesammelt und nach den Städten Catania und Messina zum Gebrauch gebracht werden konnte. Der Strom von 1832 setzte so viel Salmiak ab, daß der Führer des Geognosten Elie de Beaumont durch das Einsammeln desselben seinen Lebensunterhalt fand. Der Brand von Steinkohlenflötzen und Braunkohlenlagern giebt ebenfalls Veranlassung zur Bildung von Salmiak. Auf solche Weise hat man ihn zu St. Etienne bei Lyon, am brennenden Berge bei Duttweiler, bei Ober-Erlenbach bei Frankfurt a. M., an mehreren Orten in England rc. gefunden.

Klaproth fand im natürlichen Salmiak

	vom Vesuv	aus der bucharischen Tartarei
Salmiak	99,5	97,5
Chlornatrium	0,5	—
Schwefelsaures Ammoniak	—	2,5

Im Salmiak von Lanzerote fanden sich außerdem Spuren von Magnesia, Arsensäure, Selen und Jod.

Früher kam der Salmiak aus Aegypten, welches vom dreizehnten Jahrhundert an bis zur zweiten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts das ausschließliche Privilegium besaß, ganz Europa damit zu versorgen. Man bereitete den Salmiak in Aegypten durch Verbrennen des Kameelmistes, wo derselbe als Brennmaterial dient. Die Nahrung dieser Thiere besteht fast nur aus Salzpflanzen. Der Salmiak findet sich theils fertig gebildet in der Kameelgülle, theils und zwar hauptsächlich bildet er sich erst beim Verbrennen derselben aus den in den Excrementen enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen und den Chlormetallen (Chlornatrium, Chlorkalium). In dem beim Verbrennen des an der Sonne getrockneten Kameelmistes sich bildenden Ruß ist der Salmiak enthalten; er wurde sorgfältig gesammelt und dann in besonderen Anstalten der Sublimation unterworfen, was nach Lemère in Kairo in folgender Weise geschah: Man brachte den Ruß in große

Glaskolben, die mit einem Brei aus Lehm und Heu beschlagen waren und setzte die so beschickten Kolben in Oefen in der Weise ein, daß der obere Theil der Wirkung des Feuers nicht ausgesetzt war. Jede Retorte enthielt 20 Kilogr. Ruß, welche ungefähr 3 Kilogr. Salmiak lieferten. Der sublimirte Salmiak fand sich in dem oberen Theile des Ballons in Gestalt eines runden festen Kuchens. Um ihn aus dem Ballon zu entfernen, mußte der letztere zerbrochen werden.

Auf Grund der in Aegypten gemachten Erfahrung hat man in Gegenden, wo der Mist nur wenig Werth hat, durch Nachahmung jenes Vorganges Salmiakfabriken zu begründen gesucht, indem man die Excremente der Thiere mit Kochsalz vermischte, diese Mischung trocknete und dann verbrannte. Es ist einleuchtend, daß in gewissen Gegenden, wo der Dünger im Ueberfluß vorhanden ist, eine Fabrik auf das erwähnte Verfahren begründet werden kann und zwar um so mehr, als die mineralischen Bestandtheile des Düngers hierbei nicht verloren gehen.

§. 199.

In Europa begann man erst im achtzehnten Jahrhundert, Salmiak im Großen darzustellen, indem die Gebrüder Gravenhorst die erste Salmiakfabrik im Jahre 1759 in Braunschweig anlegten.

Heutzutage stellt man den Salmiak dar

1) aus Ammoniak, ätzendem oder kohlensaurem und Schwefelammonium, und Salzsäure;
2) aus schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz;
3) aus kohlensaurem Ammoniak und Salzmutterlauge.

Salmiak durch Neutralisation von Ammoniak durch Salzsäure. Als ammoniakalische Flüssigkeit wendet man entweder das rohe Destillat von stickstoffhaltigen Thiersubstanzen, oder gefaulten Harn, oder endlich das ammoniakalische Condensationswasser der Steinkohlengasfabriken an. In einer Liverpooler Salmiakfabrik, in welcher man sich des Gaswassers bedient, verfährt man auf folgende Weise: Man sammelt das Gaswasser in großen unterirdischen Cisternen, welche 100,000 Gallonen und mehr fassen und pumpt es aus diesen Reservoirs in große Bottiche von 14—18,000 Gallonen Inhalt, in welchen man es mit Salzsäure versetzt. Auf 10 Pfd. Ammoniakwasser rechnet man 1—1½ Pfd. concentrirte Salzsäure. Vermittelst eines durch Dampfkraft bewegten Rührapparats geschieht die Mischung beider Flüssigkeiten. Das Schwefelwasserstoffgas, das sich hierbei in reichlicher Menge entwickelt, entweicht durch eine vom Deckel des Bottichs ausgehende Röhre und mündet unterhalb des Rostes einer Dampf-

kesselfeuerung. Man setzt so viel Salzsäure hinzu, daß die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. Damit die Theerbestandtheile sich abscheiden, bleibt die Flüssigkeit einige Tage ruhig stehen und gelangt dann durch Rinnen in Abdampfpfannen, aus zusammengenieteten eisernen Platten bestehend, in welchen man sie bis zu 1,25 specifischem Gewicht verdampft. Die in der Flüssigkeit enthaltene freie Säure wird durch Kalkmilch oder Kreide oder zweckmäßiger durch Ammoniakwasser neutralisirt. Aus den Abdampfpfannen kommt die Lauge in die Krystallisirbottiche, in welchen sich nach 8 bis 10 Tagen der Salmiak als ein unreines braunes, grobkörniges Salz ausgeschieden hat, das durch Sublimation (siehe weiter unten) gereinigt wird.

Das bei der trockenen Destillation der Steinkohlen sich bildende Ammoniak kann auch dadurch in Salmiak übergeführt werden, daß man das rohe Gas durch eine Lösung von Manganchlorür leitet, welches als Nebenproduct bei der Chlorgasfabrikation in großer Menge gewonnen wird. Dadurch wird das Gas sowol von der Kohlensäure als auch von dem Schwefelammonium befreit, indem unlösliches Schwefelmangan und kohlensaures Manganoxydul niedergeschlagen werden, während das Chlor mit dem Ammoniak zu Salmiak zusammentritt.

Der Salmiak — erhalten durch Neutralisation von Ammoniak mit Salzsäure — tritt ferner als Nebenproduct bei der Knochenleimfabrikation und bei gewisser Phosphordarstellung auf. Die Knochen werden zu diesem Behufe nach ihrer Entfettung durch Auskochen mit Wasser mittelst Salzsäure von dem phosphorsauren Kalke befreit, der sich in der Salzsäure langsam auflöst. Die zurückbleibende organische Knochensubstanz, der Knorpel, wird nach dem Auswaschen zur Knochenleimfabrikation verwendet. Den in der Salzsäure aufgelösten phosphorsauren Kalk fällt man mit rohem kohlensauren Ammoniak. In der Flüssigkeit bleibt Salmiak gelöst, welcher zu verkäuflichem Product verarbeitet wird. Nach Gentele[1]) ist es weit vortheilhafter, den phosphorsauren Kalk aus der salzsauren Lösung mittelst Kalk zu fällen, wobei er weniger leicht durch kohlensauren Kalk verunreinigt wird, und dann erst kohlensaures Ammoniak durch die erhaltene Chlorcalciumlösung in Salmiak überzuführen. Der phosphorsaure Kalk wird auf Phosphor verarbeitet.

Endlich sei erwähnt, daß die Hohofengase (vergl. Bd. I. p. 52) auch zur Darstellung von Salmiak vorgeschlagen worden sind. Bunsen und Playfair nämlich fanden, daß die Gase der mit Steinkohlen betriebenen Hohöfen Ammoniak in solcher Menge enthalten, daß dessen Gegenwart

---

[1]) Gentele (1857), Dingler's polytechn. Journal Bd. CXLIV. p. 190.

besonders in den tieferen Theilen des Schachtes schon durch den Geruch zu erkennen ist. Die genannten Chemiker gelangten zu der Ueberzeugung, daß die Verwerthung des Ammoniaks auf die einfachste Weise ausgeführt werden könne, indem man die Gase durch einen mit Salzsäure versehenen Condensationsraum leitet. Aus dem Alfreton-Hohofen in England könnte man auf diese Weise täglich 2,44 Centner Salmiak als Nebenproduct, ohne erhebliche Kostenerhöhung des Betriebes und ohne die mindeste Störung des Processes gewinnen. Was die Bildung des Ammoniaks hierbei anbelangt, so hängt sie mit der Bd. I. p. 51 erwähnten Cyanbildung im Hohofen zusammen.

§. 200.

Salmiak aus schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz kann theils auf nassem Wege, theils durch Sublimation dargestellt werden. Bringt man concentrirte Lösungen von schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz zusammen, so scheidet sich beim Ruhigstehen der Lauge Glaubersalz aus und in der Flüssigkeit bleibt Salmiak, nebst etwas Salz gelöst. Beim Abdampfen der Flüssigkeit erhält man in Krystallisirgefäßen Salmiak mit Glaubersalz verunreinigt; man spült die Krystalle mit Wasser ab und reinigt sie durch Umkrystallisiren oder durch Sublimiren.

Man verfährt dabei auf folgende Weise: Das rohe kohlensaure Ammoniak, welches auch in diesem Falle als Rohmaterial dient, wird entweder mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, um es in schwefelsaures Ammoniak überzuführen, oder, und dies ist gewöhnlich der Fall, dadurch, daß man seine Lösung wiederholt durch Gyps oder Eisenvitriol filtrirt und die erhaltene Lösung von schwefelsaurem Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Diese Lösung wird in höher gelegene Reservoirs gepumpt und von da in kleinere Abdampfpfannen geleitet, welche zum Schutze auf eisernen Platten stehen. Wenn die Lösung darin bis auf 19—20° Baumé abgedampft ist, setzt man nach und nach die zur Zersetzung des schwefelsauren Ammoniaks erforderliche Menge Kochsalz (gleiche Aequivalente) hinzu und rührt bis zur vollständigen Auflösung um. Die durch Absetzenlassen geklärte Lösung wird durch Heber in neue Abdampfpfannen gebracht, in welchen sich nach mehrstündigem Sieden kleine Krystalle von Glaubersalz absetzen. Das herauskrystallisirte Glaubersalz wird aus den Pfannen entfernt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nachdem aus der Flüssigkeit der größte Theil des Glaubersalzes ausgeschieden ist, bringt man dieselbe in hölzerne Krystallisirgefäße, in welchen nach 24 bis 30 Stunden die Krystallisation beendigt ist. Die Mutterlauge wird von den Krystallen abgegossen; letztere werden, nachdem sie durch Umkehren der Krystallisir- oder Wachsgefäße von der an-

hängenden Mutterlauge befreit worden sind, auf einer erwärmten eisernen Platte unter fortwährendem Umrühren getrocknet; die getrocknete Masse wird hierauf auf einer Mühle gemahlen und als roher Salmiak an einem trockenen Orte aufbewahrt.

Eine Probe von derartig erhaltenem rohen Salmiak gab bei der Analyse:

Salmiak	82,9
Glaubersalz	5,2
Eisenchlorid und Eisenchlorür	1,4
Organische Substanzen	4,8
Wasser	5,7
	100,0.

Man kann das schwefelsaure Ammoniak durch Kochsalz auch auf trockenem Wege in Salmiak verwandeln, indem man ein trockenes Gemenge beider Körper der Sublimation unterwirft. Das Glaubersalz bleibt dabei am Boden des Sublimirgefäßes zurück. Um eine vollständige Zersetzung zu erzielen, ist es nothwendig, daß das Kochsalz in dem Gemenge im Ueberschuß enthalten sei.

§. 201.

Salmiak aus kohlensaurem Ammoniak durch Kochsalz, Mutterlauge &c. Wenn eine concentrirte Kochsalzlösung, die Ammoniak enthält, mit Kohlensäure gesättigt wird, so bilden sich Salmiak und zweifach kohlensaures Natron. Auf dieses Verhalten hat bekanntlich Schloesing eine (Seite 190 dieses Bandes angeführte) Methode der Sodafabrikation begründet, bei welcher man entweder den Salmiak als Nebenproduct gewinnt oder denselben sofort wieder in kohlensaures Ammoniak überführt, welches zum Fällen neuer Mengen von Kochsalz dient.

Wo die Oertlichkeit es gestattet, wendet man die Mutterlaugen von Salzsoolen, vom Meerwasser, welche reich sind an Chlormagnesium und Chlorcalcium, zur Darstellung von Salmiak an, indem man diese Flüssigkeiten mit kohlensaurem Ammoniak fällt.

Daß man durch Verbrennen von Steinkohlen, welche mit derartigen Chlormagnesium und Chlornatrium haltigen Salzlösungen imprägnirt wurden, Salmiak erhalten und unter den Verbrennungsgasen allen Stickstoff der Steinkohle (= 0,75 Procent) in Gestalt von Salmiak wiederfinden wird, der durch Leiten des Rauches durch Condensationsräume leicht gewonnen werden kann, liegt auf der Hand.

Auch bei der Gasfabrikation aus Steinkohlen läßt sich der Stickstoff sofort als Salmiak erhalten, wenn man in die Gasretorten mit den Steinkohlen Kochsalz, Manganchlorür oder ähnliche Chlormetalle bringt.

§. 202.

Die Sublimation des Salmiaks geschieht in gußeisernen runden Kesseln mit flachem Boden, die innen mit feuerfesten Steinen ausgesetzt sind und unter welchen sich eine Feuerung befindet. Nachdem der Salmiak in den Kessel eingetragen und vermittelst eines hölzernen Stößels festgestampft worden ist, beginnt man den Kessel vorsichtig zu erwärmen, bis aus dem Salmiak alles anhängende Wasser verjagt worden ist. Darauf legt man auf den Rand des Kessels einen Ring aus Lehm und drückt in diesen eine flache Haube aus Blei ein, deren obere Oeffnung mit einem eisernen Stabe lose verschlossen ist. Anstatt der Haube wendet man auch gußeiserne Deckel von der Gestalt eines flachen Uhrglases an. Damit der Deckel während der Sublimation durch den Druck im Innern nicht herabgeworfen werde, beschwert man ihn mit Gewichten oder befestigt ihn auf andere Weise auf dem Kessel. Die Eisenstange wird während der Operation von Zeit zu Zeit herausgezogen, um den nicht verdichteten Dämpfen Ausgang zu gestatten. Allmälig verstärkt man das Feuer. Die Temperatur ist mit großer Sorgfalt zu reguliren; wäre die Wärme zu gering, so würde man ein lockeres, schwammiges und undurchsichtiges Product und nicht das feste, durchscheinende, wie es im Handel gewünscht wird, erhalten. Bei zu hoher Temperatur könnten die in dem rohen Salmiak enthaltenen organischen Substanzen verkohlen und durch die sich dabei bildenden flüchtigen Producte das Sublimat verunreinigen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß es vortheilhaft sei, möglichst große Sublimationsgefäße, etwa von 9 Fuß innerem Durchmesser, anzuwenden. Wenn der sublimirte Kuchen eine Dicke von 2 bis 4 Zollen erreicht hat, unterbricht man die Sublimation, entfernt die erhärtete Masse aus dem Deckel oder der Haube und befreit sie mittelst eines Hobels von anhängenden Unreinigkeiten. Der in den Kesseln bleibende Rückstand besteht aus Glaubersalz, Salmiak und Eisenchlorid, welches auf beide erstere Substanzen verarbeitet wird.

Der selbst vollkommen weiße Salmiak enthält kleine Mengen von Eisen in Gestalt von Eisenchlorür, welches während der Sublimation durch die Einwirkung des Salmiaks auf das Eisenchlorid sich bildete[1]). Dieser Eisengehalt, der bei gewissen Anwendungen des Salmiaks nachtheilig sein könnte, läßt sich dadurch entfernen, daß man durch die siedend heiße Rohlauge Chlor-

---

[1]) Eisenchlorid $3\,Fe_2Cl_3$, Salmiak NH_4Cl geben: Eisenchlorür $6\,FeCl$, Salzsäure $4\,ClH$, Stickstoff N.

gas leitet, um das Chlorür in Eisenchlorid überzuführen, und letzteres durch kohlensaures Ammoniak fällt.

§. 203.

Der Salmiak kommt in den Handel entweder in Broden, als sublimirter Salmiak in Gestalt meniskenähnlicher, 2 — 5 Zoll dicker Scheiben, welche weiß und durchscheinend, fettglänzend, klingend und aus parallelen faserigen und splitterigen Schichten gebildet sind; oder in Zuckerhutform, als krystallisirter Salmiak, den man dadurch erhält, daß man den durch Umkrystallisiren gereinigten und farblosen Salmiak mit siedend gesättigter Lösung zu einem dicken Brei anrührt und diesen dann in Zuckerhutformen aus Steinzeug oder glasirtem Eisen stampft, nach dem Abtropfen der Lauge aus der Form entfernt und die Brode nach dem vollständigen Trocknen in blaues Papier gepackt in den Handel bringt.

Man verwendet den Salmiak bei dem Verzinnen und Verzinken des Kupfers, Eisens und Messings, so wie beim Löthen. Außerdem dient derselbe in dem Kattundruck, der Farbenfabrikation und bei der Platingewinnung und Fabrikation des Platinschwammes, zur Herstellung von Eisenkitt und Salmiakgeist.

§. 204.

Schwefelsaures Ammoniak.

Das schwefelsaure Ammoniak (sulfate d'ammoniaque, *sulfate of ammonia*) NH_4O, SO_3 besteht in 100 Theilen aus

Schwefelsäure	60,55
Ammoniak	25,83
Wasser	13,62

und findet sich in kleiner Menge in vulkanischen Gegenden als Mascagnin. Man gewinnt es, wie schon bei dem Salmiak erwähnt, durch Neutralisation von kohlensaurem Ammoniak, gleichviel welchen Ursprungs, mit Schwefelsäure, oder durch Zersetzen desselben mit Gyps oder Eisenvitriol. Es wird durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung gewonnen. Die Krystalle schmelzen bei 140° und zersetzen sich bei höherer Temperatur. Man benutzt es zur Darstellung von Salmiak, Salmiakgeist, so wie zur Fabrikation von Ammoniakalaun.

Das salpetersaure Ammoniak (Gefriersalz), durch Neutralisation von kohlensaurem Ammoniak mit verdünnter Salpetersäure und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation erhalten, erzeugt beim Auflösen in Wasser eine derartige Temperaturerniedrigung, daß man es in neuerer Zeit zur Herstellung von Eis in den Glacièren angewendet hat.

Das Glas.

§. 205.

Geschichtliches.

Die Kunst, Glas zu verfertigen, war schon im höchsten Alterthume bekannt. Schon zu den Zeiten Hiob's kannte man das Glas[1]), eben so spricht König Salomo davon, als er die Sinnlichkeit derjenigen tadelt, welche, indem sie die schöne Farbe des Weins durch das Glas bewundern und sich an dessen Glanz erfreuen, den Wein hernach mit großem Entzücken trinken[2]). Zieht man nun auch die Richtigkeit der Uebersetzung der im Urterte gebrauchten Worte mit Glas in Zweifel, so steht es doch fest, daß die Erfindung des Glases gleiches Alter haben muß mit der Erfindung der Ziegel, Backsteine und der Töpferarbeit, bei deren Verfertigung und Brennen es nicht anders möglich ist, als daß bei zu heftigem Feuer Theile davon zu Glas schmelzen. Folglich könnte man die Erfindung des Glases bis auf die Zeit der Erbauung des babylonischen Thurmes setzen. Die aus Erde geformten und gebrannten Baumaterialien werden von der Glasbildung den ersten Begriff gegeben haben. Daß durch zu heftiges Feuer gewisser Lehm zu Glas werde oder doch wenigstens auf seiner Oberfläche eine Schicht durchsichtigen Glases bilde, war sicher den Nachkommen Noah's nicht unbekannt. Da die beim Thurmbau betheiligten Völker sich darauf über alle Theile der Erde verbreiteten, so läßt sich annehmen, daß die Herstellung der Ziegel und des Glases in vielen Ländern zugleich bekannt wurde. Wenn nun gleich die Entstehungsweise des Glases schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen sein muß, so lernte man doch die Art und Weise, das Glas zu bearbeiten und zu formen, erst lange Zeit nachher.

Es sei auch nicht unerwähnt gelassen, was Plinius[3]) von der Erfindung des Glases sagt: „Als in Phönizien reisende Salpeterhändler an den Ufern des Flusses Belus ans Land stiegen und Feuer zum Kochen ihrer Speisen anmachen wollten, daselbst aber keine passenden Steine fanden, die

---

[1]) Hiob 28, 17. Aurum vel vitrum non adaequabitur ei: Gold und Glas mag ihr (der Weisheit) nicht gleichen.

[2]) Sprüchw. Salom. 23, 31. Ne intuearis vinum quando flavescit: cum splenduerit in vitro color ejus, ingreditur blande, d. h. siehe den Wein nicht an, daß er so roth ist und im Glase so schön stehet; er gehet glatt ein.

[3]) Plinius, Historia naturalis XXXVI. Cap. 26.

ihnen statt des Dreifußes dienen konnten, so kamen sie auf den Einfall, Stücke von dem Nitrum dazu anzuwenden. Das Feuer ergriff diese Steine und schmolz sie mit dem Ufersand zusammen, so daß kleine Bäche einer durchsichtigen Flüssigkeit sich bildeten, die nach kurzer Zeit zu einer festen und durchscheinenden Masse erstarrten. Diese Masse habe den Phöniziern die Art der Bereitung des Glases gelehrt." Dieser Nachricht ist um so weniger Glauben beizumessen, als zum Schmelzen des Glases ein weit höherer Hitzegrad erforderlich wird, als der ist, welcher nach der Erzählung des Plinius erreicht sein konnte, und weil endlich bekannt ist, daß die Alten ihr Glas nicht aus Salpeter (Nitrum), sondern aus Soda (Natron) in Verbindung mit Kiesel erzeugten. Aus den Angaben von Plinius, Tacitus[1]) u. A. läßt sich nur so viel folgern, daß die Beschaffenheit des feinen weißen und glänzenden Sandes an den Ufern des Belus die phönizischen Kaufleute veranlaßt haben mag, damit die ersten Versuche, Glas zu schmelzen, anzustellen; daß sie sich wahrscheinlich aus Mangel an Holz als Brennmaterial getrockneter Strandpflanzen (Sodapflanzen) bedienten und zu dem Ende ihre Schiffe mit dem Belussande und der Sodapflanze beluden und bei ihrer Heimkunft Gebrauch davon machten, und daß die Phönizier folglich mit Recht für die ersten Glasmacher und Glashändler angesehen werden können.

Vergleicht man endlich mit den angeführten Stellen ein Scherzwort des Aristophanes[2]) in seinem Lustspiel „Die Wolken", wo Strepsiades dem Sokrates auseinandersetzt, wie er sich in Zukunft vermittelst Glaskugeln der Bezahlung seiner Schulden überheben kann; denn, sagt er, „damit kann man aus der Ferne jede Art von Schuldscheinen in den Händen der Gläubiger verbrennen, ohne daß sie etwas gewahr würden," so kann man daraus schließen, daß nicht nur das Glas selbst, sondern auch sein Gebrauch schon mehr als 1000 Jahr vor der christlichen Zeitrechnung bekannt gewesen sei.

§. 206.

Was die Verarbeitung des Glases betrifft, so waren schon die alten Aegypter im Stande, kunstvolle Gläser zu verfertigen, wie die vielen ausgegrabenen Gegenstände von Theben und Memphis beweisen. Meist sind diese Gläser, die zu den manchfaltigsten Gefäßen, Schmuck- und anderen Gegenständen verarbeitet wurden, gefärbt und undurchsichtig[3]). Die Phö-

---

[1]) Tacitus, Annalen, Buch V.

[2]) Aristophanes, Die Wolken. 2. Act. 3. Scene.

[3]) Notizen über das Glas der Aegypter finden sich in G. Schüler's Bericht über die Glaswaaren der Londoner Industrieausstellung des Jahres 1851; Amtl. Bericht; Berlin 1853 Bd. III. p. 278.

nizier hatten nicht nur, wie bereits angeführt, seit undenklicher Zeit praktische Kenntniß von dem Glase, sie verstanden es auch, ihm alle Arten von Formen zu geben, namentlich es zu gießen. Man führt an, daß die ersten Gefäße aus Glas und die ersten Glasspiegel zu Sidon dargestellt worden seien. Als Beweis, daß die Phönizier Meister in der Kunst, Glas zu gießen und zu bearbeiten, waren, kann die berühmte Säule in dem Tempel des Herkules zu Tyrus dienen. Herodot berichtet ferner, daß auch die Aethiopier schon Glas gemacht. Sie verfertigten davon, sagt er, Kästen, in welche sie die einbalsamirten Leichen legten. Vor der Regierung Alexanders des Großen hatten die Perser schon Gefäße aus Glas. Die Griechen, welche mit den Küstenländern Asiens und Afrikas in regem Verkehr standen, und die aus diesen Ländern nach Griechenland verpflanzten Ansiedler, brachten den Gebrauch des Glases und die Art seiner Darstellung mit. Nicht nur die angeführte Stelle aus Aristophanes, sondern auch zahlreiche Stellen in den Werken des Theophrastus beweisen unumstößlich, daß die Griechen damaliger Zeit schon Glas darzustellen verstanden. Die Insel Lesbos war ihrer Glasfabriken wegen berühmt.

Die Römer wußten die Glasfabrikation zu schätzen, ehe sie noch im Stande waren, sie auszuüben. Zur Zeit des Augustus verschwendeten Redner und Dichter bei glänzenden und zerbrechlichen Gegenständen das Beiwort vitreus. Anfänglich holten die Römer alle Glasgegenstände aus Phönizien und Griechenland. Mit solchem Glas war auch das große Theater zu Rom, welches Scaurus, Sulla's Schwiegersohn, erbaut hatte, drei Stockwerke besaß und dessen zweites Stockwerk durchaus mit Glasmosaik bekleidet war, geschmückt. Nach Plinius sind römische Glasfabriken erst unter der Regierung des Nero errichtet worden. In der Zeit von Nero bis auf Gallienus entwickelte sich die Glasfabrikation zu einer hohen Blüthe. Die Glasmacher hatten ein abgesondertes Viertel der Stadt Rom inne.

§. 207.

Unter den europäischen Ländern blieb Italien lange Zeit in dem alleinigen Besitz von Glasfabriken. Besonders berühmt war schon in älteren Zeiten Venedig durch seine Glasfabriken und am berühmtesten wurden diese im Jahre 1291, in welchem man die Glashütten auf die Insel Murano verlegte. Ob die germanischen Völker in früher Zeit schon Glas verfertigt haben, ist wol nicht mit Sicherheit zu bestimmen. Es finden sich zwar in germanischen Gräbern und in Begleitung germanischer Alterthümer auch Glasgegenstände, so in Thüringen und am Harze, es läßt sich aber nicht ermitteln, ob solche in diesen Gegenden gefertigt oder durch den Handel dahin

gebracht wurden. Aehnliches dürfte auch von den slavischen Völkern gelten, wenigstens von den Stämmen, die Deutschland mit bewohnten. Die böhmischen Glasfabriken genossen schon im Mittelalter einen hohen Ruf, den sie sich bis auf die Gegenwart zu erhalten verstanden.

Hatte früher Böhmen, nachdem sich die Glasfabrikation von Venedig dahin gezogen hatte, gleichsam das Monopol für die Darstellung des Glases, so emancipirten sich bald die anderen Länder, wie Frankreich und England, von dieser Abhängigkeit, indem sie selbst, und zwar durch deutsche Arbeiter, Glashütten einrichteten, welche theilweise gegenwärtig noch von den Nachkommen dieser Einwanderer betrieben werden, wie die deutschen Namen derselben zeigen.

Was Frankreich betrifft, so lassen einige in Gräbern in dem Walde bei St. Gobain aufgefundene Gläser von gemeinem Glase vermuthen, daß in Gallien Glasfabriken vorhanden gewesen seien. Zur Zeit der Kreuzzüge indessen ist von französischen Glashütten zuerst die Rede. Ein Aufschwung der Glasfabrikation in Frankreich datirt aus der Zeit der Staatsverwaltung Colbert's, unter welcher den Glasmachern, um die Einwanderung solcher aus Böhmen zu begünstigen, ein Standesvorzug bewilligt wurde, der es sogar den Edelleuten möglich machte, Glasmacher zu werden, woher die heutigen Tags noch im ruhmvollen Andenken stehende Kaste der gentilshommes verriers [1]).

In England soll die erste Glashütte um das Jahr 1557 erbaut worden sein; fast zu gleicher Zeit wurde eine zweite zu Stourbridge, dem Fundorte eines berühmten feuerfesten Thons, durch mehrere aus Lothringen gekommene Deutsche errichtet. Die englische Glasindustrie siechte aber bis auf die neuere Zeit und konnte in Folge eigenthümlicher Gesetze zu keiner Blüthe sich entwickeln. So wurde bis zum Jahre 1845 in England fast kein Walzenglas, sondern nur Mondglas (s. unten) fabricirt. Der Grund davon war in der Besteuerung des Tafelglases zu suchen, welche von dem Producenten und zwar dem Gewichte nach erhoben wurde. Die Abgabe vertheilte sich daher um so mehr und der Preis ließ sich um so niedriger stellen, je größer die Anzahl der Tafeln war, die aus einem bestimmten Gewichte Glas gefertigt werden konnte. Diesen Vortheil hat nun das Mondglas in einem hohen Grade. Die Bedingungen für die Entwickelung der englischen Glasindustrie schuf erst Robert Peel durch die von ihm befürwortete und durchgesetzte Aufhebung der Glassteuer, womit dieser seine Finanzreformen 1845 eröff-

---

[1]) C. Engel, Betrachtungen über die Glasfabrikation in Sachsen, Leipz. 1848.

nete[1]). Seit dieser Zeit hat sich die Glasfabrikation in England mächtig gehoben, so daß es gegenwärtig die meisten Glassorten von derselben Güte wie Deutschland fabricirt.

Nächst England ist Belgien in der Glasfabrikation allgemein vorangeschritten, unter den deutschen Ländern zeichnen sich in der Glasindustrie Bayern, Böhmen, Schlesien und Rheinpreußen aus[2]).

§. 208.

Begriff und allgemeine Eigenschaften des Glases.

Das Glas (verre, glace, *glass*) ist ein durch Schmelzen erhaltenes amorphes Gemenge verschiedener kieselsaurer Salze, in welchem gewöhnlich kieselsaures Alkali und kieselsaurer Kalk die Hauptbestandtheile ausmachen. Bei gewissen Gläsern, wie bei dem Wasserglas, dessen Anwendbarkeit auf seine Löslichkeit im Wasser sich gründet, ist nur kieselsaures Alkali vorhanden; in allen anderen Fällen sind neben dem Alkali (Kali oder Natron) noch andere Basen, entweder alkalische und eigentliche Erden, wie Kalk, Baryt,

---

[1]) In der betreffenden Rede von Sir Robert Peel kommt folgende Stelle vor: „Wenn Sie das Glas von der Steuer befreien, so ist es noch schwer vorauszusehen, erstens zu welcher Vollkommenheit man die Glasindustrie bringen werde, und zweitens, zu welchen neuen Zwecken Glas, erzeugt durch unser eigenes Geld und Geschick, verwendet werden mag. Ich halte in meiner Hand eine Uhr mit einer Feder von Glas, statt von Stahl. Das Ergebniß eines Versuchs in den nördlichen Meeren mit Chronometern mit Glas- und anderen mit Stahlfedern fiel durchaus zu Gunsten der ersteren aus. In Frankreich stellt man Wasserleitungsröhren aus Glas dar, welche 30 Procent weniger kosten als eiserne und einen größeren Druck von außen ertragen können als Eisenröhren und in Bezug auf Gesundheit den Vorzug verdienen. Das geschieht, wohlverstanden, in einem Lande, wo die Fabrikation des Glases und der Handel damit vollkommen frei ist. Man denke sich alle Gegenstände, die zwischen diesen gläsernen Wasserleitungen und einer Uhrfeder von Glas liegen, und man wird fragen können, für welche Zwecke dies Fabrikat noch angewendet werden mag, wenn es vollständig von der jetzigen Steuerlast befreit sein wird.“ Sechs kurze Jahre nachher erhob sich im Hydepark der Krystallpalast, eine Schöpfung, früher nicht geahnt und für möglich gehalten. Doch R. Peel hatte ihn geahnt, ihn prophezeit. Dieser Mann muß auch im Grunde als der intellectuelle Urheber des Glaspalastes angesehen werden.

[2]) Die Literatur der Glasfabrikation ist überaus reich. Vorzügliche Quellen zum Studium der Darstellung des Glases und seiner Geschichte sind: Ant. Neri, Ars vitraria. Amstelodam. 1668; Loysel, Versuch einer ausführlichen Anleitung zur Glasmacherkunst; aus dem Französischen, 2 Bde., Frankfurt 1802 und 1818; Schauplatz der Künste und Gewerbe, Frankfurt 1780, Bd. 14, 15 und 16; Dumas, Handbuch der angewandten Chemie Bd. VIII.; Prechtl, Encyclopädie Bd. VI. p. 567; Lond. Ausstellungsbericht, Berlin 1853 Bd. III. p. 275—359; Pariser Ausstellungsbericht, Berlin 1856 p. 445; Münchener Ausstellungsbericht, München 1855.

Strontian, Magnesia, Thonerde u. s. w., oder Metalloxyde, wie Bleioxyd, Wismuthoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul u. s. w., vorhanden. In einzelnen Fällen, wie bei der Darstellung gewisser zu optischen Zwecken dienender Gläser, wird die Kieselsäure entweder zum Theil oder gänzlich durch Borsäure ersetzt. Das Glas ist entweder durchsichtig (eigentliches Glas) oder es ist undurchsichtig (Schmelzglas oder Email), farblos oder gefärbt und widersteht, wenn man von dem Wasserglase absieht, das in einem besonderen Abschnitte behandelt werden wird, der Einwirkung von Luft und Wasser, den Einflüssen der gewöhnlichen Säuren und alkalischen Flüssigkeiten bis zu einem gewissen Grade. Durchsichtigkeit und Beständigkeit in chemischer Hinsicht sind die werthvollsten Eigenschaften des Glases, die demselben anhaftende Zerbrechlichkeit und Sprödigkeit ein Uebelstand, der aber mit der Natur des Glases auf das Innigste verknüpft ist.

Amorphismus gehört zum Grundbegriffe des Glases. Verschwindet der amorphe Zustand des Glases, d. h. geht es in den krystallinischen Zustand über, so hört es auf, Glas zu sein. Der Amorphismus des Glases wird durch die Zusammengesetztheit bedingt. Einfache Silicate haben das Bestreben, aus dem amorphen Zustand in den krystallinischen überzugehen und sind schon aus dem Grunde nicht zur Glasfabrikation geeignet.

§. 209.

In Folge der amorphen Beschaffenheit geht dem Glase jede regelmäßige Spaltbarkeit ab und ist an den stets scharfkantigen Bruchstücken nur der muschelige Bruch nach allen Richtungen hin wahrzunehmen. Ist das Glas in dicken Massen spröde, so zeigt es dagegen in dünnen Blättchen und Fäden eine große Elasticität und Biegsamkeit. Beim Aufeinanderlegen mehrerer solcher dünnen Blättchen erscheint, besonders wenn die Flächen gebogen sind, der Glasglanz als Perlmutterglanz und bei dem Zusammenlegen von Glasfäden der Seidenglanz.

Die einfachen Silicate zeigen nur geringe chemische Beständigkeit; in dieser Beziehung stehen oben an die kieselsauren Alkalien, die schon vom Wasser angegriffen und aufgelöst werden, darauf folgt das kieselsaure Bleioxyd, welches durch verdünnte Säuren schon eine Zersetzung erleidet, dann die kieselsauren alkalischen Erden (kieselsaurer Kalk rc.), und endlich die kieselsaure Thonerde, welche unter allen einfachen Silicaten die größte chemische Beständigkeit zeigt. Je größer in allen diesen Silicaten der Gehalt an Kieselsäure ist, desto mehr widerstehen sie der Einwirkung von Wasser und Alkalien, desto strengflüssiger wird aber auch die Glasmasse.

Für die praktische Glasfabrikation ist es von großer Wichtigkeit, daß durch Zusammenschmelzen von kieselsaurem Alkali mit kieselsaurem Kalk ein chemisch-beständiges und amorphes Product erhalten wird, dessen Schmelzpunkt niedrig genug ist, um eine Reinigung und Verarbeitung der Glasmasse zu ermöglichen.

Die einzelnen Silicate, ihre Qualität und Menge sind für die Beschaffenheit der Glasmasse von großer Wichtigkeit; die Silicate der Alkalien geben dem Gläse Leichtflüssigkeit und Weiche, kieselsaures Kali giebt dem Glase weniger Glanz als das Natronsilicat, läßt es dagegen ungefärbt, während Natronzusatz dem Glase stets eine charakteristische bläulich-grüne Färbung ertheilt. Kalksilicat macht das Glas beständiger, härter und glänzender, aber auch strengflüssiger, doch nicht in so hohem Grade als das Magnesia- und Thonerdesilicat. Das Bleisilicat und eben so das Wismuthsilicat machen das Glas leichtflüssig und schleifbar, außerdem ertheilen sie demselben neben hohem Glanz bedeutendes Lichtbrechungsvermögen, in optischer Beziehung werthvolle Eigenschaften. Die Silicate der Erden lassen das Glas farblos, die Silicate des Blei- und Wismuthoxydes ertheilen dem Glase einen schwach-gelblichen Ton. Das Zinksilicat und das Barytsilicat verhalten sich dem Bleisilicat bezüglich des Glanzes und des Lichtbrechungsvermögens ähnlich, nur ist das Barytglas härter als das Bleiglas. Das Zinksilicat hat das Eigenthümliche, daß es die grünliche Färbung des Natronsilicates zum Verschwinden bringt. Eisen- und Manganoxydulsilicat machen das Glas leichtflüssig und gefärbt. Silicate anderer Metalloxyde kommen in der Zusammensetzung der Glasmasse nur in sofern in Betracht, als sie färbende Eigenschaften besitzen; ihre Menge in der Masse ist in der Regel so gering, daß sie außer der Färbung keine Veränderung der Eigenschaften des Glases bewirkt.

§. 210.

Wenn wir die chemische Zusammensetzung der Glasmasse als Eintheilungsgrund gelten lassen wollen, so haben wir, bei Nichtberücksichtigung aller Nebenbestandtheile und unwesentlichen Substanzen des Glases, folgende vier Glasarten zu unterscheiden:

I. Das Kalikalkglas oder böhmische Krystallglas ist vollkommen farblos, äußerst strengflüssig, hart und durch chemische Beständigkeit ausgezeichnet. Das Spiegelglas ist häufig ein Gemisch von dieser Glassorte mit der nachfolgenden.

II. Das Natronkalkglas, französisches Glas, Fensterglas, ist etwas härter als das vorige, weniger strengflüssig und zeigt die allem Natron-

glase charakteristische bläulich-grüne Färbung. Das zu optischen Zwecken dienende Crownglas gehört hierher.

III. Das Kalibleioxydglas, Krystall- oder Klingglas, ist weich und leicht schmelzbar. Es zeichnet sich durch hohes specifisches Gewicht, Glanz, Lichtbrechungsvermögen und einen schönen Klang aus. Varietäten dieser Glasart sind 1) das Flintglas, ein optisches Glas, welches reicher an Bleioxyd ist als das Krystallglas und außer dem Bleioxyd zuweilen Wismuthoxyd, neben der Kieselsäure zuweilen Borsäure enthält; 2) der Straß, die Grundlage der künstlichen Edelsteine.

IV. Das Thonerde-Kalk-Alkaliglas, Bouteillenglas oder Buttelglas, enthält außer den genannten Basen oft noch beträchtliche Mengen von Eisen- und Manganoxyden und an der Stelle des Kalkes oft Magnesia. Das Alkali ist in geringerer Menge vorhanden, als in den übrigen Glassorten. Die Farbe ist röthlichgelb oder dunkelgrün[1]).

Das specifische Gewicht des Glases ist von seiner Zusammensetzung abhängig. Das Alkalikalkglas ist das leichteste, dann folgt das Thonerde-Kalk-Alkaliglas und zuletzt das Kalibleioxydglas, wie aus nachstehenden Angaben folgt:

Böhmisches Krystallglas	2,396
Crownglas	2,487
Spiegelglas	2,488
Fensterglas	2,642
Bouteillenglas	2,732
Krystall- oder Klingglas	2,9—3,255
Flintglas von Frauenhofer	3,77
" " Faraday	5,44

Die Strahlenbrechung ist bei langsam gekühlten Gläsern einfach, bei rasch gekühlten oder gepreßten doppelt. Die Grade der Strahlenbrechung sind sehr verschieden, Blei- und Wismuthgläser brechen das Licht am stärksten, erreichen aber nie den Grad der Lichtbrechung, wie diamantglänzende Körper. Setzt man den luftleeren Raum als Einheit, so ist der Brechungsexponent des glasglänzenden Bergkrystalls = 1,547, der des Diamanten aber 2,506.

---

[1]) Während allgemein als feststehend galt, daß das Glas eine homogene amorphe Substanz sei, hat Leydolt in neuerer Zeit gezeigt, daß in dem Glase deutliche, regelmäßig ausgebildete und durchsichtige Krystalle in die amorphe Masse eingeschlossen seien, welche hervorragen und deutlich werden, wenn Flußsäure mit Wasserdämpfen auf das Glas einwirke und die amorphe Masse vorzugsweise angreife (Poggendorff's Annal. LXXXVI. p. 494; Annal. der Chem. und Pharm. LXXXIV. p. 240; Journ. f. praktische Chemie LVI. p. 242). —

Bei Crownglas von Frauenhofer von 2,52 spec. Gewicht ist der Brechungsexponent = 1,534--1,544, bei Flintglase von Frauenhofer von 3,7 spec. Gewichte der Brechungsexponent = 1,639. Crownglas von Maës von 2,65 spec. Gewicht ergab einen Brechungsexponenten von 1,5285, Flintglas von demselben von 3,55 spec. Gewichte den Brechungsexponenten von 1,6105 [1]).

Was die thermischen Eigenschaften des Glases betrifft, so wird dasselbe von der Wärme nach allen Richtungen hin gleichmäßig ausgedehnt, jedoch nur in einem sehr geringen Grade, weshalb dasselbe zu Skalen, Pendelstangen u. s. w. sich besonders gut eignet.

Die Ausdehnung des Crownglases beträgt von 0°—100° C. nur $^1/_{1122}$
" " " Flintglases " " " " " $^1/_{1202}$

Das Wärmeleitungsvermögen des Glases verhält sich zu dem des Thones und des Holzes wie 1 : 0,933 : 0,675. Das Glas ist ein Nichtleiter der Elektricität und wird elektrisch und zwar positiv, wenn es mit Tuch oder Seide, negativ, wenn es mit einem Katzenfell gerieben wird.

§. 211.
Rohmaterialien der Glasfabrikation.

Die Rohmaterialien der Glasfabrikation sind folgende:

1. Die Kieselerde oder Kieselsäure SiO_3, die sich in der Natur in großer Menge ziemlich rein als Sand und Quarz und mit Basen verbunden in vielen Silicaten findet, wie z. B. in dem Feldspath, wird in der Glasfabrikation meist als Sand oder Feuerstein angewendet. Der Sand muß zu den bessern Glassorten möglichst eisenfrei sein; das Eisen, das in der Regel nur in Gestalt von Eisenoxyd auf der Oberfläche der vollkommen reinen Quarzkrystalle, aus denen der Sand besteht, sich befindet, wird entweder durch einfaches Waschen oder besser noch durch Digestion mit Salzsäure entfernt. Vor der Anwendung pflegt man den Sand auszuglühen, damit er mürbe werde, sich mit weniger Mühe mahlen lasse und leichter schmelze. Zuweilen muß der Sand geschlemmt werden, um ihn von Thon, Mergel, Humus und andern organischen Resten zu befreien. Zu ordinären Glassorten, wo die Farbe des Glases unwesentlich ist, ist es vortheilhafter, einen unreinen Sand anzuwenden, da mit Thon, Mergel oder Lehm verunreinigter Sand weit leichter schmilzt als reiner. Aus diesem Grunde bedient man sich zur Herstellung des Bouteillenglases anstatt der Kieselerde nicht selten des Mergels oder Lehms, welche außer der Kieselerde auch noch beträchtliche Mengen von Thonerde in die Glasmasse bringen. Für Gläser zu optischen Zwecken, wo

[1]) Vergleiche Dutirou (1849), Annal. de Chim. et de Phys. (3) XXVIII. p. 501.

absolute Farblosigkeit und Reinheit der Glasmasse erforderlich erscheint, nimmt man fein gepulverten Bergkrystall oder Quarzfels.

II. Die **Borsäure** BO_3 setzt man für gewisse Glassorten als theilweises Ersatzmittel für Kieselsäure zu; sie befördert die Schmelzbarkeit der Masse, giebt dem Glase einen hohen Glanz und ist ein sehr vorzügliches Mittel gegen das Entglasen; ihr hoher Preis steht indessen ihrer allgemeinen Anwendung entgegen. In der Regel setzt man sie der Glasmasse in Gestalt von Borax (borsaurem Natron) zu. Neuerdings hat indessen **Richardson**[1]) vorgeschlagen, den natürlichen borsauren Kalk, welcher aus Südamerika kommt, in der Glasfabrikation anzuwenden.

III. **Kali** und **Natron** wendet man in sehr verschiedener Form in der Glasfabrikation an, Kali jedoch meist in Form von Potasche, Natron meist in Gestalt von Soda und Glaubersalz. Calcinirte Soda wird, wenn es überhaupt die Art des herzustellenden Glases erlaubt, gegenwärtig stets der Potasche vorgezogen, da das Natron, bei weit billigerem Preise, eine größere Sättigungscapacität besitzt. 10 Th. kohlensaures Natron entsprechen 13 Th. kohlensaurem Kali. In der neueren Zeit wird zu gewöhnlichem weißen Glase das Natron in Gestalt von Glaubersalz gesetzt; in diesem Falle setzt man zu dem Gemenge der Kieselerde mit dem Glaubersalz so viel Kohle, daß die Schwefelsäure des Glaubersalzes zu schwefliger Säure reducirt und die Kohle zu Kohlenoxyd reducirt wird. Das entstandene schwefligsaure Natron wird dann leicht von der Kieselsäure unter Freiwerden von schwefliger Säure zersetzt. Auf 100 Th. Glaubersalz (wasserfrei) wendet man 8—9 Th. Kohle an:

I. Glaubersalz $NaO, SO_3 = 71$, Kohle $C = 6$, (Summe 77) geben Schwefligsaur. Natron $NaO, SO_2 = 63$, Kohlenoxyd $CO = 14$ (Summe 77)

$$\left.\begin{array}{lr} \text{Glaubersalz } NaO,SO_3 & =71 \\ \text{Kohle } C & =6 \\ \hline & 77 \end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{lr} \text{Schwefligsaur. Natron } NaO,SO_3 & =63 \\ \text{Kohlenoxyd } CO & =14 \\ \hline & 77 \end{array}\right.$$

II. $$\left.\begin{array}{l} \text{Kieselsäure} \\ \text{Schwefligsaures Natron} \\ \text{Kohlensaurer Kalk} \end{array}\right\} \text{geben} \left\{\begin{array}{l} \text{Schweflige Säure} \\ \text{Natronkalkglas (Glaubersalzglas)} \end{array}\right.$$

Ein Ueberschuß von Kohle ist nachtheilig, weil sich dadurch eine große Menge Schwefelnatrium bilden würde, welches das Glas braun färbt[2]).

---

[1]) **Richardson** (1856) Wagner's, Jahresbericht der chem. Technologie 1856. p. 163.

[2]) Die Anwendbarkeit des Glaubersalzes in der Glasfabrikation ist eine in der Geschichte der Glasindustrie Epoche machende Erfindung. **Lampadius** hat zuerst gegen Anfang dieses Jahrhunderts auf das Glaubersalz als Rohmaterial der Glasfabrikation aufmerksam gemacht. Obgleich **Gehlen** im Jahre 1808 eine Methode beschrieb, Glas aus Glaubersalz zu bereiten, so gebührt doch das Verdienst, das Glaubersalz in die Glasfabrikation eingeführt zu haben, dem k. bayerischen Oberbergrathe von **Baader**, welcher für seine neue

Man zieht in der Glasfabrikation das aus den Mutterlaugen der Salinen erhaltene Glaubersalz dem bei der Darstellung der Salzsäure (Bd. II. p. 257) gewonnenen weit vor, indem es weniger Kochsalz enthält und nur Spuren von Eisen enthält.

Kochsalz allein kann mit Kieselerde zusammengeschmolzen kein Glas (Bd. II. p. 191) bilden. Wendet man aber Kochsalz neben Potasche an, so entsteht kieselsaures Natron und das Chlorkalium scheidet sich als Glasgalle ab. Ein sehr gutes Resultat erhielt Kirn (a. a. O.) beim Zusammenschmelzen von 2 Th. Kochsalz, 4 Th. Potasche, 3 Th. Kalk und 6 Th. Sand. H. Schwarz schlägt vor, den kochsalzhaltigen Satz vorher in einem Nebenofen zu fritten und erst diese Fritte in die Glashäfen einzutragen; in einer von dem Genannten geleiteten Hütte wurde Bouteillenglas bei starkem Zuschlag von Glasbrocken nur mit Kochsalz dargestellt. Angestellte Versuche ergaben, daß 1 Kilogr. Kochsalz etwa so viel wirkte als $\frac{1}{2}$ Kilogr. calcinirte Soda.

Holzasche, ausgelaugte Asche, Pfannenstein und Seifensiederasche finden gegenwärtig nur noch vereinzelte Anwendung in der Glasfabrikation, häufig dagegen zu Bouteillenglas die Bd. II. p. 177 angeführte rohe Soda, welche ein Gemenge ist von kohlensaurem Natron mit Calciumoxysulfuret.

§. 212.

Der in der Glasfabrikation angewendete Kalk muß möglichst eisenfrei sein. Man verwendet ihn entweder im rohen Zustande, d. h. ohne ihn vorher zu brennen oder zu pulvern, oder gebrannt und gelöscht. In der Regel verwendet man ihn im natürlichen Zustande entweder als gepochten Kalkstein oder als geschlemmte Kreide. Man ist der Ansicht, daß der kohlensaure Kalk mit dem kohlensauren Alkali in der Schmelzhitze zu einem Doppelsalze zusammentrete, das in Folge seiner guten Beschaffenheit leicht durch die Kieselerde zersetzt werde. Andere sind der Meinung, daß durch die Anwendung von ungebranntem Kalk gasförmige Kohlensäure in das Glas gebracht werde, die sehr schwer vollständig zu entfernen sei. Da der überschüssige Kalk aus der Glasmasse nicht durch Verflüchtigung entfernt wird und die Glashäfen angreift, so ist jeder Ueberschuß an Kalk zu vermeiden. Auf 100 Gewichtstheile Sand rechnet man in der Regel 20 Gewichtstheile Kalk. In einigen böhmischen Fabriken wendet man den Kalk in der zweckmäßigsten Form,

---

Methode der Glaubersalzglasfabrikation von der k. k. österreichischen Regierung am 23. Oct. 1811 eine Belohnung von 12,000 Gulden W. W. erhielt. Vergl. Biographie Franz von Baader's; herausgegeben von Franz Hoffmann; Leipzig 1837 p. 48; Loysel, Glasmacherkunst 1818 Bd. II. p. 39; Kirn, Journ. f. techn. u. ökon. Chemie XVII. p. 134.

nämlich als kieselsauren Kalk, als Wollastonit an, welcher in 100 Th. enthält:

Kieselsäure	51,96	Th.
Kalk	48,04	„

und die Formel 3 CaO, 2 SiO_3 hat.

Anstatt des Kalkes kann man auch Strontian und Baryt anwenden, ersteren in Gestalt von Strontianit (SrO, CO_2) oder Strontianocalcit (SrO, CO_2 + CaO, CO_2), letzteren in Form von Witherit (BaO, CO_2). Ein Strontianglas, von Döbereiner mit dem Namen Cölestinglas belegt, wurde durch Zusammenschmelzen erhalten von

Strontianit	70	Th.
Potasche	54	„
Soda	74	„
Kieselerde	224	„

Barytglas wurde erhalten aus:

Witherit	99	Th.
Potasche	70	„
Soda	54	„
Kieselerde	224	„

Beide Gläser zeichneten sich durch hohes specifisches Gewicht und durch starkes Lichtbrechungsvermögen aus.

Nach Berthier[1]) soll auch Schwerspath mit Kohle gemengt, in der Glasfabrikation Anwendung finden können. Dasselbe geben auch Baudrimont und Pelouze[2]) an. Letztere schmolzen gepulverten Schwerspath, Glaubersalz, Kohle mit der nöthigen Menge Kieselerde zusammen und erhielten ein dichtes, gleichartiges, leicht schmelzbares Glas, welches leichter zu verarbeiten war als das gewöhnliche.

Ein Gehalt von Magnesia in dem Kalk wie bei dem Dolomit, macht das Glas strengflüssiger.

§. 213.

Das Bleioxyd wird in den meisten Fällen in Gestalt von Mennige (Pb^4O^3) angewendet, welche, indem sie einen Theil ihres Sauerstoffes abgiebt und dadurch zu Bleioxyd reducirt wird, reinigend auf die Glasmasse einwirkt. Das Blei giebt dem Glase ein hohes specifisches Gewicht, hohes Lichtbrechungsvermögen, Weichheit und Schleifbarkeit. Es ertheilt dem Glas einen schwach-

---

[1]) Berthier (1830). Journ. f. techn. u. ökon. Chemie X. p. 308.

[2]) Baudrimont und Pelouze (1833), Journ. f. techn. u. ökon. Chemie XVII. p. 263.

gelblichen Ton und hat den Uebelstand, die Masse der Glashäfen stark anzugreifen. Die Mennige muß vollkommen frei sein von Kupfer und Zinnoxyd, weil ersteres das Glas grün färben, letzteres das Glas milchig und undurchsichtig machen würde. Das Bleiweiß würde eben so gut als die Mennige in der Glasfabrikation Anwendung finden können, wenn es nicht meist mit Schwerspath versetzt wäre. Das hier und da vorgeschlagene und auch angewendete schwefelsaure Bleioxyd verdient alle Berücksichtigung, weil es vollkommen kupferfrei darzustellen ist und mit der Kieselerde leicht ein Glas bildet. Auch das in der Natur vorkommende Schwefelblei, der Bleiglanz (PbS) läßt sich zur Darstellung eines bleihaltigen Glases anwenden, wenn zugleich schwefelsaures Alkali wie Glaubersalz vorhanden ist. Die gegenseitige Zersetzung wird durch folgendes Schema erklärt:

Glaubersalz $3\,NaO,\,SO_3$ Bleiglanz PbS	geben	Bleioxyd PbO Natron $3\,NaO$ Schweflige Säure $4\,SO_2$

Das Zinkoxyd wird der Glasmasse stets in Gestalt von Zinkweiß zugesetzt. Wenn die Farbe des herzustellenden Zinkglases nicht in Betracht zu ziehen ist, so wird man mit Sand, Glaubersalz und Zinkblende Zinkglas herstellen können. Ludwig[1]) analysirte ein mit Zinkoxyd dargestelltes Crownglas von Maes von 2,68 spec. Gewicht und fand

Kieselerde	56,61
Zinkoxyd	13,50
Bleioxyd	4,11
Kalk	0,70
Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd	0,40
Alkali, Borsäure und Verlust	24,68
	100,00

Das Wismuthoxyd, das nur in kleiner Menge zur Herstellung gewisser optischer Gläser Anwendung findet, wird zu der Glasmasse entweder als Wismuthoxyd oder als salpetersaures Wismuthoxyd gesetzt.

Die Zusammensetzungen gewisser in der Natur vorkommender Silicate nähern sich in ihrer Zusammensetzung dergestalt der des Bouteillenglases, daß dieselben, mit den erforderlichen Zusätzen versehen, in der Glasfabrikation Anwendung finden können. Hierher gehören der Feldspath, der Pechstein, der Bimsstein, der Klingstein, der Amphibol, der Basalt und manche Laven. Auch manche Hohofen- und Eisenfrischschlacken finden in der Glasfabri-

[1]) Lond. Ausstellungs-Bericht, Berlin 1853; Bd. III p. 336 und Wagner, Jahresbericht d. chem. Technologie 1855 p. 156.

kation Anwendung. So wird der sogenannte schwarze Hyalith in Böhmen durch Zusatz von Eisenfrischschlacken, dann auf dem Fichtelgebirge ein ähnliches schwarzes Glas, das Knopfglas, durch Zusatz von eisenhaltigen Amphibolgesteinen dargestellt. Der Feldspath würde ein kostbares Rohmaterial der Glasfabrikation abgeben, wenn er wohlfeil genug zu erlangen wäre; durch Zusatz von Borax und Bleioxyd kann man mit ihm ein allen Anforderungen entsprechendes Glas darstellen. Gewisse Laven kann man, ebenso wie den Basalt, ohne weiteren Zusatz durch Schmelzen in Glas überführen. Leichtschmelzende Thone, eisen- und kalkhaltiger Lehm oder calcinirter Mergel läßt sich auch zu Bouteillenglas anwenden. Nach Baudrimont und Pelouze[1]) bedient man sich in der Gegend von Valenciennes des Meerschlammes von der Küste von Dünkirchen zur Fabrikation des Bouteillenglases, der schon für sich geschmolzen, ein zur Verarbeitung taugliches, aber zerbrechliches und leichtes Glas liefere. Dieser Schlamm gab bei der Analyse folgende Resultate:

Kieselerde	43,75
Thonerde	13,82
Kohlensaurer Kalk	36,28
Eisenoxyd	0,63
Schwefelsaures Natron und Chlornatrium	2,75
Organische schwefelhaltige Substanz	1,86
Spuren von Jod, Verlust	0,91
	100,00

§. 214.

Zu farblosen Gläsern bedient man sich außer den genannten Materialien noch gewisser Entfärbungsmittel, welche theils chemisch durch Sauerstoffabgabe, theils physikalisch durch Ergänzung verschieden gefärbter Nuancen zu Weiß wirken. Solche Entfärbungsmittel sind der Braunstein, die arsenige Säure, der Salpeter und die schon erwähnte Mennige.

Der Braunstein (MnO_2, vergl. Bd. I. p. 198) wird schon seit den ältesten Zeiten zum Farblosmachen der Glasmasse angewendet. Den ältesten Glasmachern war er auch unter dem Namen der Glasmacherseife (Savon des verriers, *glass-soap*) bekannt. Bei der Anwendung des Braunsteins ist zu berücksichtigen, daß er nur in geringer Menge der Glasmasse zugesetzt, dieselbe entfärbt, in großer Quantität dagegen derselben eine violette oder vielmehr amethystrothe Färbung ertheilt, die so intensiv sein kann, daß das Glas schwarz und undurchsichtig erscheint. Die violette Färbung des Glases wird

[1]) Baudrimont u. Pelouze (1833), Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie XVII. p. 265.

in der Regel wol durch kieselsaures Manganoxyd herbeigeführt, während, wenn der Braunstein entfärbend wirken soll, kieselsaures Manganoxydul in der Masse sich befinden muß. Soll das Glas durch Braunstein violett gefärbt werden, so sind sorgfältigst alle reducirenden Substanzen zu vermeiden; oxydirende Körper dagegen, wie Salpeter, befördern das Erscheinen der amethystrothen Färbung. Ueber die Art und Weise, wie der Braunstein entfärbend auf die Glasmasse wirke, sind verschiedene Erklärungen gegeben worden. Eine im vorigen Jahrhundert von Montamy[1]) gegebene und damals für recht fein und sinnreich gehaltene Erklärung war folgende: es solle der Braunstein die dunkle Färbung des Glases annehmen, dunkles Glas werfe aber weniger Strahlen zurück und müßte also weniger gefärbt erscheinen. Da es längst bekannt ist, daß der Braunstein als Entfärbungsmittel nur günstig bei Glassätzen wirkt, die ohne denselben ein grünes, durch Eisenoxydulsilicate grün gefärbtes Glas liefern würden, so nahm man an, daß der Braunstein durch Sauerstoffabgabe das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandele, welches dem Glase eine viel schwächere blaßgelbe Farbe ertheilt, die in dünnen Lagen weniger oder kaum sichtbar ist. Diese Erklärung ist aber keineswegs genügend, da man durch sie nicht erfährt, was aus dem Manganoxydulsilicat wird, das, wenn auch schwach, doch immerhin dem Glase eine violette Färbung ertheilt. Man kam deshalb auf den Gedanken, die Entfärbung der Glasmasse einem Ergänzen complementärer Farben zu Weiß, nämlich dem Grün vom Eisenoxydulsilicat, und dem Violett vom Manganoxydulsilicat, zuzuschreiben, und glaubte zu dieser Annahme um so mehr berechtigt zu sein, als Körner in Jena bereits im Jahre 1836 den Beweis geliefert hat, daß man durch Zusammenschmelzen von Gläsern, die durch Eisen grün und durch Mangan röthlich gefärbt waren, ein farbloses Glas erhalte, Suckow[2]) ferner farbloses Glas durch Zusammenschmelzen von durch Manganoxydul schwach roth gefärbtem Glas mit Kupferoxyd erhielt. Die Vermuthung, daß die Wirkung des Braunsteins auf die Complementärfarben zurückzuführen sei, ist nun auch neuerdings durch C. Kohn auf der Glashütte Neukrug in Westpreußen durch Versuche, in großem Maßstabe ausgeführt, zur Gewißheit erhoben worden.

Auf den Glashütten des bayerischen Waldes giebt man einem rosenrothen Quarz von Rabenstein bei Zwiesel den Vorzug, indem die Fabrikanten be-

---

[1]) De Montamy, Traité des couleurs pour la peinture en émail, 1763.

[2]) Nach Suckow möchte auch die Farblosigkeit vieler Mineralien der Gegenwart verschiedener färbender, aber sich gegenseitig ergänzender Metalloxyde zuzuschreiben sein; damit fällt auch die sonst gebräuchliche Annahme, daß farblose Mineralien in chemischer Beziehung die reinsten, daher die eigentlichen Repräsentanten seien, hinweg.

haupten, daß sie mit keiner andern Quarzart, selbst nicht mit dem reinsten Bergkrystall, eine so reine Glasmasse darzustellen vermöchten. v. Fuchs fand in diesem Quarz 1—1,5 p. Ct. Titanoxyd, welches in ähnlicher Weise wirken möchte, als der Braunstein. Kohn empfiehlt als Entfärbungsmittel oder wie er sagt, als Maskirungsmittel, ein Gemisch von Nickeloxydul und Antimonoxyd, durch welches man im Stande sei, dem Glase eine durch die ganze Masse hindurch gleichmäßige, ins Röthliche ziehende Färbung zu ertheilen. Ein neuerdings in Vorschlag gekommenes Entfärbungsmittel ist das Zinkoxyd, welches die grüne Färbung des Glaubersalzglases entfernen und außerdem dem Glase einen höhern Glanz ertheilen soll.

§. 215.

Die arsenige Säure wirkt als Entfärbungsmittel nur chemisch, sei die Färbung des Glases durch Kohle oder durch Eisenoxydulsilicat hervorgebracht. Ist ein kohlehaltiges Glas durch arsenige Säure zu entfärben, so hat man folgendes Schema:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Arsenige Säure } AsO_3\\ \text{Kohle } 3\,C\end{array}\right\}\text{ geben }\left\{\begin{array}{l}\text{Arsenik } As\\ \text{Kohlenoxydgas } 3\,CO;\end{array}\right.$$

hat man ein eisenoxydulhaltiges Glas durch arsenige Säure zu entfärben, so geben:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Eisenoxydul } 6\,FeO\\ \text{Arsenige Säure } AsO_3\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{Eisenoxyd } 3\,Fe_2O_3\\ \text{Arsenik } As\end{array}\right.$$

Die arsenige Säure wird durch Kohle und Eisenoxydul schon in schwacher Rothgluth reducirt und das Arsenik verflüchtigt. Selbst ein Ueberschuß an arseniger Säure ist nicht nachtheilig, da bei der Temperatur der geschmolzenen Glasmasse dieser Ueberschuß auch vollständig dampfförmig entweicht. Man bringt die arsenige Säure in die Glasmasse erst, nachdem dieselbe vollkommen geschmolzen ist und drückt ein Stück davon mit Hülfe einer Eisenstange bis auf den Boden des Glashafens hinab. Durch die sich sofort entwickelnden Dämpfe von arseniger Säure findet eine Verbrennung des Kohlenstoffs und eine Oxydation des Eisenoxydul zu dem minder färbenden Eisenoxyd statt und das reducirte Arsenik entweicht. In früherer Zeit wendete man die arsenige Säure zuweilen neben Salpeter an, eine Anwendung, die durchaus irrationell ist, insofern der Sauerstoff des Salpeters zum größten Theil zur Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure verwendet wird, welche letztere sich mit dem Kali zu nicht flüchtigem arsensauren Kali verbindet, das, wenn es in großer Menge vorhanden, die Durchsichtigkeit des Glases vermindert, ja das Glas sogar milchig und emailähnlich macht. Selbst

dort, wo die Bildung der Arsensäure nicht wol angenommen werden kann, ist doch die Beobachtung gemacht worden, daß das Glas nach dem Behandeln mit arseniger Säure, besonders wenn nach zeitweiligem Kaltschüren die Temperatur wieder gesteigert wird, kleine Bläschen bekommt, die selbst durch längere Zeit fortgesetztes Schmelzen nicht ganz zu beseitigen sind.

Der Salpeter wird theils als Kalisalpeter, theils als Chilisalpeter zu der Glasmasse gesetzt. Bei der Fabrikation von Bleiglas möchte auch die Anwendung von salpetersaurem Bleioxyd am Platze sein. Barytsalpeter ist in neuerer Zeit ebenfalls als Entfärbungsmittel der Glasmasse vorgeschlagen worden. Seine Wirkung ist der der arsenigen Säure gleich; es sei z. B. ein kohlehaltiges Glas durch Salpeter zu entfärben, so sind

$$\left.\begin{array}{l}\text{Salpeter } KO, NO_5 \\ \text{Kohle } 5\,C\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{Kohlenoxyd } 5\,CO \\ \text{Stickstoffgas } N \\ \text{Kali } KO\end{array}\right.$$

Das Kali (Natron oder der Baryt) bleibt in der Glasmasse zurück und wirkt als flußbeförderndes Mittel. Der Salpeter dient jedoch nicht nur zur Entfärbung der Glasmasse, sondern in allen Fällen, wo es Fehler in der Beschaffenheit der Masse, besonders mangelndes Kali zu verbessern giebt. Zu den gewöhnlichen weißen Gläsern ist der Salpeter seiner hohen Preise wegen nicht anzuwenden, dagegen benutzt man ihn bei Krystallglas, Spiegelglas rc.

Daß die Mennige auch als Entfärbungsmittel dient, wurde bereits angeführt.

Nach Chamblant[1]) sollen die chemisch wirkenden Entfärbungsmittel dadurch ersetzt werden können, daß man einen Strom atmosphärischer Luft in das schmelzende Glas leitet. Dadurch wird ferner die Glasmasse in Bewegung gesetzt, die Theile gehörig gemischt und die Masse gleichförmig. Durch Einleiten eines geeigneten Gases (Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas) in das schmelzende Glas kann man ferner in gewissen Fällen die Oxydationsstufe zugesetzter färbender Metalloxyde abändern und dadurch auf die Erzielung eines Glases von einer beabsichtigten Färbung hinwirken. Das Rohr, durch welches die Luft in die Glasmasse geleitet wird, ist von Platin und endigt in eine Brause, deren Löcher von innen nach außen sich verengen. Die Fortsetzung des Platinrohres bildet eine eiserne Röhre, mit deren Ende ein Schlauch verbunden ist, durch welchen das Gas in die Glasmasse getrieben wird. Das Einleiten ist in der Regel 50—60 Sekunden fortzusetzen, nach welcher Zeit die Masse mit dickem Schaum bedeckt ist. Die Operation des Einleitens wird bei jedem Hafen öfters wiederholt.

---

[1]) Chamblant, Polytechn. Centralblatt 1857 p. 1008.

§. 216.

Die in den vorstehenden Paragraphen betrachteten Materialien der Glasfabrikation werden niemals für sich allein verschmolzen, sondern immer mit ungefähr dem dritten Theile schon fertigen Glases. Dazu dienen die Glasscherben oder Brocken (das Bruchglas, groisil, calcin, *cullet*), deren sorgfältiges Einsammeln eben so gut zum Betrieb einer Glasfabrik gehört, als das Lumpensammeln zum Betrieb einer Papiermühle. Durch umsichtiges Sammeln gehen in der That nur geringe Mengen von Glas verloren, so daß der Glasfabrikant thatsächlich nur die Umgestaltung der Glasbrocken zu übernehmen hat. Da bei wiederholtem Umschmelzen der Glasscherben immer ein Theil der Alkalien durch Verflüchtigung verloren geht, so muß bei jedesmaligem Schmelzen Alkali zugegeben werden. Auch das sogenannte Herd- und Pfeifenglas (picadit), welches sich bildet, wenn die Glasmasse während der Schmelzung zu stark schäumt und übersteigt, oder ein Glashafen reißt oder durchlöchert wird und die Masse sich mit der Asche mischt, oder endlich an der Bläserpfeife hängen bleibt. Die Glasscherben sowol als auch das Herdglas werden sortirt, ausgeglüht und gesiebt, um Staub, Sand u. dergl. zu entfernen. Die Glasbrocken liefern, auch wenn sie noch so sorgfältig sortirt und gereinigt worden waren, beim Umschmelzen stets ein Glas, das eine Stufe niedriger steht, so liefern Scherben vom besten Spiegelglas weißes Hohlglas, die Brocken von letzterem nur grünliches Glas, bis endlich durch nochmaliges Umschmelzen und Umformen die Glasbrocken nur noch zum Bouteillenglas Anwendung finden können.

Das Herdglas muß besonders gewaschen, fein geschlagen, von den mit eingebrannten Thontheilchen gesäubert, hierauf ganz durchgeglüht, in kaltem Wasser abgeschreckt, fein gestampft und gesiebt werden. Namentlich müssen alle Stückchen von Roh- und Schmiedeeisen aus der Masse entfernt werden; erstere durchlöchern nämlich die Glashäfen, letztere bewirken dagegen störende Blasenbildung in der schmelzenden Glasmasse.

§. 217.

In der Glasfabrikation angewendete Brennmaterialien.

Nur eine geringe Anzahl von Brennmaterialien kann in der Glasfabrikation Anwendung finden. Es ist Hauptbedingung, daß die Flamme des benutzten Brennmaterials die erforderliche hohe Temperatur gebe, der Glasmasse möglichst wenig fremde Stoffe zuführe und die Glashäfen, so wie

den Schmelzraum des Ofens so wenig als möglich beschädige. Es liegt in der Natur der Construction der Glasschmelzgefäße, daß dieselben nur durch Flammenfeuer erhitzt werden können; es sind daher in dem Glashüttenbetriebe diejenigen Brennstoffe am geeignetsten, die sich durch Brennbarkeit (Bd. I. p. 610) d. h. durch großen Wasserstoffgehalt auszeichnen. Obschon man hier und da Torf und Braunkohle als Brennmaterialien in der Glasfabrikation angewendet hat, sind doch Holz- und Steinkohlen die einzigen Brennstoffe, die man thatsächlich und allgemein benutzt. Man verwendet von den Hölzern die weichen (Pappel, Fichte, Tanne, Föhre) oder auch Buchenholz und zwar immer im gedarrten Zustande. Ein achtfüßiger Glasofen, in welchem wöchentlich drei bis vier Schmelzen vorgenommen werden, consumirt in einem Jahre 25—29,500 Ct. Buchenholz.

Eine eigenthümliche Art der Verfertigung von Glasgefäßen aus Glasbrocken ist neuerdings (1856) von Chance beschrieben worden. Es wird das Glas gemahlen und im gepulverten Zustande entweder für sich allein oder mit Zusatz von 25 p. Ct. Sand verwendet. Das Glaspulver oder das Gemenge desselben mit Sand wird mit Wasser angemacht, daß die Theile zusammenhalten, wenn die Masse zusammengedrückt wird und sodann in eine Form von Holz, Metall u. s. w. gepreßt. Der geformte Gegenstand wird bei gelinder Hitze getrocknet, nach dem Trocknen mit Sand umgeben und dann in einem Ofen so weit erhitzt, daß das Glaspulver zum beginnenden Schmelzen gelangt und dadurch eine compacte Masse bildet. —

Mit der Anwendung der Glasbrocken als Zusatz zu dem Glassatze ist außerdem noch der Vortheil verbunden, daß der Fluß und die Bindung der Materialien wesentlich befördert wird. Die Holzasche wird zum größten Theil durch den Zug fortgerissen. Auf den böhmischen Glashütten wendet man weiches und hartes Holz je nach dem Stadium des Hüttenprocesses an. Während der Schmelzzeit (zum sogenannten Heißschüren) giebt man dem weichen Holz, besonders dem Fichtenholz, den Vorzug. Zum Herausarbeiten der Glasmasse zieht man dagegen hartes Holz, besonders Buchenholz vor, weil es eine länger anhaltende Hitze giebt.

Von den Steinkohlen kann man zum Glasschmelzen nur Stückkohle oder Kohlenklein nur von Backkohle anwenden. Früher war man der Ansicht, daß gewisse Glassorten nur mit Hülfe von Holz hergestellt werden könnten, gegenwärtig weiß man aber, daß man Steinkohlen zur Erzeugung der ordinärsten und feinsten Gläser, zu weißem und farbigem Krystallglase, zur Schmelzung und theilweise auch zur Verarbeitung und Streckung von Tafelgläsern ꝛc. benutzen

kann. In Frankreich, Belgien, England und Schottland wendet man ausschließlich Steinkohlen in der Glasfabrikation an.

In neuerer Zeit hat man mit vielem Erfolge versucht, die Generatorgase (Bd. I. p. 711) in der Glasfabrikation zu benutzen. Man erreicht damit den großen Vortheil, daß dadurch Gelegenheit gegeben ist, Brennmaterialien geringster Qualität, die für sich in dem Glashüttenbetriebe keine Verwendung finden konnten, nutzbar zu machen; man erhält ferner durch diese brennbaren Gase eine sehr reine und heiße Flamme, die eine weit bessere Regulirung des Feuers erlaubt, als die unmittelbare Heizung mit Holz oder Steinkohle. Der Gasheizung steht in der Glasfabrikation eine ausgedehnte Benutzung in Aussicht.

§. 218.
Die Glashäfen.

Die Glashäfen (Häfen pots, creusets, *glass pots*) oder die Schmelzgefäße, in welchen der Glassatz geschmolzen wird, werden auf der Hütte selbst aus schwer schmelzbarem Thon und gepulverten Chamottesteinen angefertigt; sie sind ungefähr 2 Fuß hoch und in den Wänden drei bis vier Zoll stark. Die Häfen werden im Schatten und vor Luftzug geschützt, in einer Temperatur von 12—15° getrocknet.

Fig. 74.



Fig. 75.



Während des Trocknens wird der Boden des Hafens, als der dickste Theil, öfters gestampft, bis das Stampfen keinen Eindruck mehr auf die Masse macht. Nachdem diese Consistenz erreicht ist, bringt man die Glashäfen in einen Raum, dessen Temperatur allmälig bis auf 30—40° gesteigert wird. Nachdem sie etwa einen Monat daselbst verweilt, können sie in die Aufwärmeöfen (Temperöfen) gebracht werden, die aber auch bis auf etwa 50° abgekühlt sein müssen. Das Brennen oder Aufwärmen geschieht durch stufenweise Verstärkung des Feuers, bis endlich die Häfen bis zum Glühen erhitzt sind. In diesem Zustande bringt man sie aus dem Anwärmeofen in den Schmelzofen, welchen man auch vorher ungefähr bis zur Temperatur des erstern hat abfallen lassen. Das Feuer wird nach und nach in dem Ofen bis zur Schmelzhitze verstärkt, was nach 3—4 Stunden der Fall ist. In der Regel läßt man einen neuen Hafen während einer ganzen Arbeit, d. h. während 25—40 Stunden, leer stehen, ehe man den Glassatz einträgt. Aber auch dann würden die alkalischen Bestandtheile des Glassatzes (Potasche, Kalkstein, Glaubersalz, Soda 2c.) die Masse der Glashäfen, die das Maximum der Dichte noch nicht erreicht haben, stark angrei-

fen, und eine ziemliche Menge thonreiches Glas bilden, welches sich der Glasmasse beimischt und dieselbe fehlerhaft macht. Es ist deshalb zweckmäßig, das erste Mal nur einen stark mit Glasbrocken versetzten Glassatz oder auch nur Glasabfälle in einen neuen Glashafen einzutragen. Es bildet sich dadurch auf den innern Hafenwänden ein sehr strengflüssiges Glas, welches gleich einer Glasur, die Hafenmasse vor weiterer Zerstörung schützt. Man nennt diese Arbeit das Aussäumen oder Einglasen der Glashäfen.

Berthier fand bei der Analyse einer Glashafenmasse

	aus Böhmen	aus Frankreich
Kieselerde	100,00	100,00
Thonerde	42,82	7,38
Eisenoxyd	3,23	41,09
Magnesia	0,72	—

Die Form der Glashäfen ist verschieden. Bei Holz- und bei Gasfeuerung ist sie die eines nach unten conischen Cylinders (Fig. 74). Bei Steinkohlenfeuerung wendet man die Haubenhäfen oder bedeckten Häfen (*cap pots*) (Fig. 75) an, welche oben mit einer gewölbten Haube endigen, deren hinterwärts stehende Oeffnung sich von innen an das Arbeitsloch anschließt. Eine eigenthümliche Art von Haubenhafen zeigt Fig. 76; hier befindet sich in der Mitte eine Scheidewand. Der Glassatz wird durch die Oeffnung A eingetragen, schmilzt in dieser, dem Feuer besonders ausgesetzten Abtheilung und dringt unter der Scheidewand in die andere Abtheilung B, in welcher die Masse geläutert aufsteigt, da die Unreinigkeiten (Glasgalle ꝛc.) in A zurückbleiben, und dann ausgearbeitet wird.

Fig. 76.

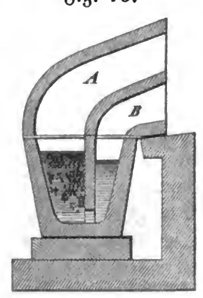
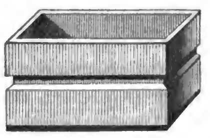


Fig. 77.



In der Fabrikation von gegossenen Spiegeln wendet man zum Läutern länglich viereckige Glashäfen (Glaswannen) (Fig. 77) an, welche in der Mitte mit einem Falze zum Eingriffe der Wangen der Zangen versehen sind, mit welchen sie gefaßt und gehoben werden.

§. 219.
Die Glasöfen.

Man theilt die Glasöfen ein 1) in Schmelz- oder Werköfen, in welchen der Glassatz geschmolzen und die daraus entstandene Glasmasse

in einen solchen Zustand versetzt wird, daß sie zu Glasgeräthschaften verarbeitet werden kann; 2) in Nebenöfen, welche häufig mit dem Schmelzofen in Verbindung stehen, deren Construction je nach dem Zweck, zu welchem sie bestimmt sind, verschieden ist. Loysel theilt die Nebenöfen in drei Klassen:

a) vorbereitende Oefen: Aufwärme- oder Temperöfen, Darröfen, Calciniröfen;

b) Arbeits-Nebenöfen, welche zur Vollendung verschiedener Glaswaaren dienen; hierher gehören

   α) die Strecköfen zu Tafelglas und zu geblasenen Spiegeln;

   β) die Auslauföfen;

c) Kühlöfen, in welchen die verfertigten Glasgegenstände durch allmälige Abkühlung Dauerhaftigkeit erlangen; man unterscheidet solche zu kleinen Glaswaaren, zu Mond- und Walzenglas, zu geblasenen und gegossenen Spiegeln.

Von den Nebenöfen wird, wenn wir die Verarbeitung der Glasmasse besprechen, die Rede sein.

Die Schmelz- oder Werköfen können nur mit dem feuerfestesten Thone hergestellt werden, da solche Oefen eine Temperatur von 9000° C. ertragen müssen, die in regelmäßig wiederkehrenden Perioden auf ungefähr 5000° sinkt. Als Baumaterial wendet man ein Gemenge von weißem Thon mit einer gleichen Quantität gebrannten und gesiebten Thones derselben Gattung an. Eine solche Mischung hat nicht die nachtheilige Eigenschaft, die der gewöhnliche getrocknete Thon besitzt, bei der Temperatur der Schmelzhitze zu schwinden; er ist ferner in Folge seiner lockern Beschaffenheit ein schlechter Wärmeleiter und bleibt von dem Fallen und Steigen der Temperatur ziemlich unberührt. Als Mörtel kann Kalkmörtel begreiflicherweise nicht dienen, da er den Thon der Ofenmasse auflösen und damit zu einem Glase zusammenschmelzen würde, man wendet deshalb zum Verbinden der Steine Thonbrei aus demselben Thone, aus dem das Baumaterial besteht, an. Man wendet die Ofensteine entweder weich, oder blos an der Luft getrocknet, oder in einem Ziegelofen gebrannt, an.

Der Schmelzofen muß auf ganz trocknem Grunde stehen; denn jeder nasse Boden kühlt den Ofen von unten ab, wodurch nicht nur größere Mengen von Brennmaterial verbraucht werden, sondern auch bei einer Abkühlung von unten die Glasmasse sitzen bleibt und sich nur obenher läutert. Dort, wo nicht leicht ein trockner Boden zum Ofenbau gefunden wird, muß der Platz mittelst Röhren (durch Drainirung) trocken gemacht werden. Es wird zum Grunde ein starkes oder doppeltes Steinpflaster und darüber ein Ziegelpflaster gegeben. Wird der Ofen aus weichen Ofensteinen aufgeführt, so wird jede

Lage derselben mit der vorhergehenden durch Thonbrei verbunden und damit ein Ganzes ohne Fugen sich bilde, wird jede Lage mit hölzernen Schlägeln (Bläueln) stark geschlagen. Man schneidet hierauf von Zeit zu Zeit mit eisernen Schneidewerkzeugen die vorspringenden Theile hinweg, damit der Bau seine gehörige Form behalte. Nachdem das Gewölbe geschlossen und die Flächen beschnitten und geebnet worden sind, besteht die ganze Masse des Ofens aus einem einzigen Stücke feuerfesten Thons, welches ein Gewicht von 800—1000 Ctr. hat. Der Ofen wird bei einer Temperatur von 12—15° getrocknet und das Austrocknen durch häufige Wiederholung des Schlagens der innern und äußern Fläche des Ofens befördert. Nach 4—5 Monaten ist der Ofen lufttrocken. Nun giebt man schwaches Feuer, das man während eines Monats verstärkt, um den Ofen zu brennen (Aufwärmen des Ofens, attremper); man giebt ferner dem Gewölbe eine massive Decke von Backsteinen (das Hemd, la chemise) und überkleidet diese wieder 5—6 Zoll dick mit einem Gemenge von Lehm und Häcksel. Die Temperatur wird endlich bis auf 8 bis 10,000° gesteigert. Darauf ist der Ofen zur Aufnahme der Glashäfen geschickt.

Weit häufiger werden besonders geformte getrocknete oder gebrannte Ofensteine zum Ofenbau verwendet.

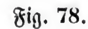
In dem Schmelzofen wird so lange geschmolzen, als er aushält. Doch, wo man strengflüssiges Glas fabricirt und nicht besonders guten Thon zur Verfügung hat, ist die Dauer der Campagne 1¼—1¾ Jahr. Wo man dagegen im Besitz von feuerfestem Thone ist und leichtflüssige Bleigläser darstellt, kann ein Ofen 4—5 Jahre aushalten.

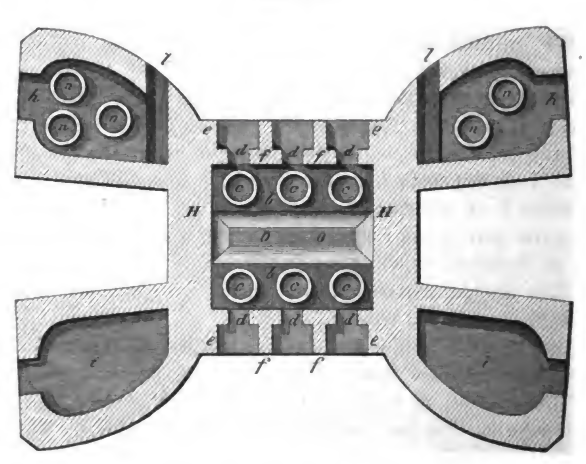
In dem Glasofen befinden sich 6, 8—10 Glashäfen oder Wannen, welche sämmtlich auf gleiche Temperatur gebracht werden müssen: daher sind die Schmelzöfen stehende Flammenöfen, in welchen der Schmelzraum oberhalb des Feuerraums liegt.

§. 220.

Der Schmelzraum ist entweder viereckig oder länglich rund und überwölbt. Durch die Mitte der Sohle geht ein ziemlich breiter Kanal, dessen beide Enden an den schmalen Seiten des Ofens die Feuerung bilden. Es bleiben daher zu beiden Seiten dieser Grube, Pipe genannt, zwei schmale Streifen — die Bank oder das Gefäß (siège, banc) von der Ofensohle übrig, worauf die Häfen mit der Glasmasse stehen. Die Häfen auf der Bank umschließt der sogenannte Ring, ein Mauerwerk von der Höhe der Häfen, und auf diesem steht die Ofenkappe oder Kuppe, welche den Ofen von oben bedeckt. An dem untern Theile der Kappe, über dem Ringe,

vor jedem Glashafen, befindet sich das Arbeitsloch (ouvreau, *working hole*), durch welches der Glasmacher die geläuterte Glasmasse aus dem Hafen nimmt. Unter dem Formsteine geht durch den Ring zu jedem Hafen ein sogenanntes Glutloch, durch welches der Hafen auf der Bank umgedreht und gesetzt werden kann.


Fig. 78.



Nachstehende Zeichnungen geben ein Beispiel eines viereckigen Hohlglasofens und zwar Fig. 78 den Grundriß des Ofens in der Höhe der Arbeitslöcher, Fig. 79 die äußere Ansicht des Ofens von der Seite der Arbeitslöcher, Fig. 80 einen Durchschnitt des Ofens nach der Länge, Fig. 81 einen Durchschnitt nach der Breite[1]).

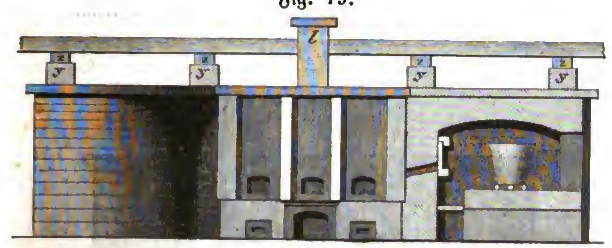
In dem Grundrisse bedeuten o o die Pipe, c, c, c, c, c, c die Schmelzhäfen, n, n, n Glashäfen, welche aufgewärmt werden sollen, d, d, d die Arbeitslöcher, b, b die Bänke, i, i zwei Vorwärme- oder Kühlöfen, h, h zwei Temperöfen, e, e die äußeren Brustmauern, auf welchen die Schienenwände f, f, f ruhen. l, l sind kleine Herde, um die Temperatur in den Temperöfen zu erhöhen, wenn es nöthig erscheinen sollte.

---

[1]) Die Originale dieser Zeichnungen befinden sich in Loysel, Anleitung zur Glasmacherkunst; Bd. I. Tafel V. Fig. 41; Tafel VI. Fig. 43, 44, 45.

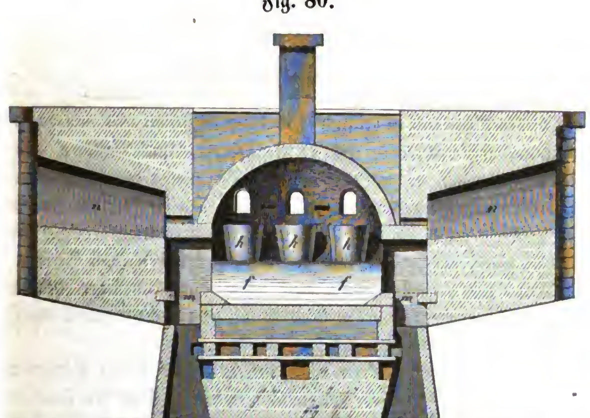
Fig. 79 bedarf keiner weitern Erklärung; an dem einen Arbeitsloch ist ein Schornstein l gezeichnet. y, y, y, y sind Quadersteine, auf welchen

Fig. 79.



die hölzernen Träger z, z, z, z liegen, die einen Holzrost tragen, auf welchem das Scheitholz getrocknet wird.

Fig. 80.



In Fig. 80 bedeuten f, f die Bank, auf welcher die Glashäfen h, h, h stehen; die über den Häfen befindlichen Oeffnungen sind die Arbeitsöffnungen; n, n sind die großen Schürlochgewölbe.

In Fig. 81, welche den Durchschnitt des Ofens nach der Breite zeigt, bedeutet b, b den Fundament- oder Sohlstein. Obgleich man die Ofensohle nur häufig aus Thon herzustellen pflegt, so dringt doch, da Risse unvermeidlich sind, sehr bald alkalireiche Schlacke ein, welche das Fundament stark angreift. Aus diesem Grund ist es besser, zum Fundament Sandstein anzu-

wenden. c, d sind die Bänke, g der Schornstein, obgleich die Glasöfen in der Regel keinen Schornstein haben, durch den der Zug hervorgebracht wird; der Schornstein g hat nur die Bestimmung, die lästige und überflüssige Hitze nach oben zu führen (Fig. 81). Die Flamme des Brennmaterials, welche

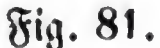
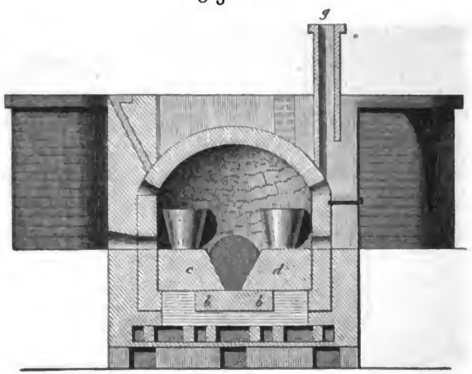


Fig. 81.



von den beiden Rosten m m (Fig. 80) in die Pipe strömt und von da in dem Schmelzraume sich verbreitet, tritt in die Temper- und Kühlöfen und von dort endlich in einen Schornstein. Die Schornsteine dienen indessen nur aushülfsweise zum Hervorbringen des Zuges. Die erforderliche Zuführung der Luft geschieht durch ein unter dem Roste liegendes kreuzförmiges System von vier Kanälen, welche dort, wo sie ins Freie münden, mit Steinen verschlossen sind; nur derjenige Kanal bleibt offen, auf welchen der Wind stößt. Ungeachtet dieser unvollkommenen Einrichtung geht doch in dem Schmelzofen eine lebhafte Verbrennung vor sich.

Diejenigen Schmelzöfen, in denen mit Steinkohlen gefeuert wird, sind mit einem Roste versehen. Man läßt in diesem Falle den Fundamentstein aus dem Ofen hinweg, so daß gar keine Pipe vorhanden ist und legt einen Rost, welcher durch den ganzen Ofen, von einem Herd zum andern durchgeht. Von dem Flint- und Krystallglasofen mit Steinkohlenfeuerung wird später die Rede sein.

§. 221.

Vorbereitung des Satzes und das Schmelzen im Allgemeinen.

Ehedem galt die krystallisirte Kieselerde, der Bergkrystall, als das vollkommenste Glas und die Aufgabe der Glasfabrikation schien nur eine mög-

lichst getreue Nachahmung oder eine künstliche Darstellung dieses Minerals zu sein. Man hatte sich daran gewöhnt, allein die Kieselerde als wirklichen Bestandtheil des Glases zu betrachten, die alkalischen Zusätze hielt man nur für Körper, welche man in der Absicht zusetzte, die für sich unschmelzbare Kieselerde zum Schmelzen zu bringen. Man nannte deshalb die in der Glasfabrikation angewendeten Alkalien und Erden Flußmittel, ein Ausdruck, der sich bis auf den heutigen Tag unter den Glasmachern erhalten hat. Es war nicht unbekannt, daß mit der Menge der Zusätze der Brennmaterialverbrauch und die Strengflüssigkeit der Glasmasse, auf der andern Seite aber auch die Haltbarkeit des daraus dargestellten Glases abnehme. Dem Glase neben bestimmten, einer gewissen Glassorte eigenthümlichen Eigenschaften den erforderlichen Grad der Haltbarkeit und Schmelzbarkeit zu geben, dabei den Brennstoffverbrauch auf das Minimum zu reduciren und in der kürzesten Zeit das größte Quantum an Glas zu verarbeiten, das sind die Rücksichten, die der Glasfabrikant bei der Herstellung der Glasmasse zu nehmen hat.

Von besonderer Wichtigkeit für das Verständniß des Vorganges bei der Glasfabrikation ist die Kenntniß des Verhaltens des Glases im Feuer. Bei dem Maximum der Temperatur des Glasschmelzofens, ungefähr bei 9000° C. ist das geschmolzene Glas dünnflüssig und etwa von der Consistenz eines dicken Zuckersaftes. Diese Beschaffenheit ist für die Läuterung der Glasmasse sehr wesentlich, weil in dem dünnflüssigen Zustande alle Körper, die nicht in der Masse sich auflösen können, entweder auf der Oberfläche oder am Boden der Schmelzgefäße sich abscheiden. In diesem Zustande nun kann ferner das Glas gegossen werden. In der Rothglühhitze ist das Glas ungemein dehnbar und geschmeidig; auf dieser Eigenschaft beruht die mechanische Verarbeitung des Glases. Zwei Stücke rothglühendes Glas lassen sich durch bloßes Aneinanderdrücken zu einem Ganzen vereinigen. Bei dem Glasspinnen wird das Glas zu dem äußersten Grade seiner Dehnbarkeit gebracht; man bedient sich dazu eines Spinnrades, auf welchem das ausgezogene Glas aufgehaspelt wird. Deuchar zog aus einem dünnen Stück einer Thermometerröhre in der Stunde einen 30,000 Meter langen Faden, der, wie Versuche ergaben, jedoch noch hohl war.

§. 222.

Wenn man Glas im geschmolzenen Zustande sehr langsam erkalten läßt oder wenn man es einer lange andauernden Erweichung unterwirft, so verliert das Glas seine Durchsichtigkeit und verwandelt sich in eine fast durchaus undurchsichtige Masse, die unter dem Namen des entglasten Glases oder des Reaumur'schen Porcellans bekannt ist. Das entglaste

Glas ist bei Weitem strengflüssiger, viel unempfindlicher gegen Temperaturwechsel und weniger spröde als das gewöhnliche Glas; auch wird es von den Säuren nur schwierig angegriffen. Wegen dieser Eigenschaften würde es in vielen Fällen an die Stelle des Porcellans treten können, da gewisse Glasgeräthe viel leichter geblasen als ähnliche Porcellangefäße geformt werden können, wenn es gelungen sein wird, die Entglasung des Glases vollkommen zu reguliren. Reaumur wählte zum Entglasen gewöhnlich Bouteillenglas, das er längere Zeit in einem Tiegel in Sand, Gyps oder Asche eingegraben, glühte. Zwei Umstände erschweren die Anwendung des Reaumur'schen Porcellans für industrielle Zwecke; diese sind einmal der hohe Preis, um welchen die aus entglastem Glase gefertigten Gegenstände nur hergestellt werden können und das andere Mal die Nothwendigkeit, dieselben lange Zeit im erweichten Zustande zu erhalten, wobei die Form leicht Schaden leidet; außerdem ist das Arbeitslohn nicht unbedeutend und der Verbrauch an Brennmaterial beträchtlich. Dessenungeachtet glaubt Pelouze, daß es möglich sein wird, große Platten aus dem entglasten Glase zu fertigen, welche weißes Porcellan mit Vortheil in gewissen Fällen ersetzen können.

Der chemische Proceß bei der Entglasung ist trotz mehrfacher Untersuchungen noch nicht erforscht. Dumas hält die Entglasung für eine Krystallisation des Glases, hervorgerufen durch die im Augenblicke der Entglasung eintretende Bildung von Verbindungen innerhalb einfacher Proportionen, die bei der stattfindenden Temperatur unschmelzbar sind. Er nimmt an, daß diese relative Unschmelzbarkeit theils in der Verflüchtigung von Alkali, theils in einer einfachen Theilung unter den Elementen des Glases ihren Grund habe, indem die Alkalien in denjenigen Theil übergehen, welcher den glasartigen Zustand beibehält. Andere Chemiker, so Berzelius und Pelouze glauben, daß die Bildung von Reaumur'schem Porcellan in der Bildung von krystallisirtem Glase von unveränderter Zusammensetzung ihren Grund habe, welcher Ansicht auch im Allgemeinen die Glasfabrikanten sind.

Alles Spiegelglas, Fensterglas, Bouteillenglas und Bleiglas läßt sich entglasen. Nach den Versuchen von Splitgerber tritt die Entglasung am leichtesten bei Gläsern von hohem Thonerde- und Kalkgehalt ein, leichter bei Sodagläsern als bei mit Potasche geschmolzenen.

§. 223.

Wenn Glas bis zum Weichwerden erhitzt worden ist und nachher schnell abgekühlt wird, so wird es äußerst spröde und zeigt dann Eigenthümlichkeiten, welche wir an den Glastropfen und an den Bologneser Fläschchen beobachten. Die Glastropfen und Glasthränen (larmes bataviques)

sind Tropfen von geschmolzenem Glase, welche man durch Fallenlassen in kaltes Wasser hastig abgekühlt hat. Bricht man die äußere Spitze ab, so verwandelt sich die ganze Masse des Glases mit einigem Geräusch in ein Pulver. Eine ähnliche Erscheinung bieten die **Bologneser Fläschchen** oder **Springkolben** dar. Es sind dies kurze dicke, an dem einen Ende geschlossene Röhren oder Kölbchen, welche in den Glashütten gemacht werden, um die Qualität der Glasmasse in dem Hafen zu beurtheilen. Diese Kolben sind sehr dickwandig, weil man mit ihnen die Färbung der Gläser erkennen will; in der Regel werden sie schnell gekühlt, weil ihre Bestimmung keine besondere Sorgfalt in dieser Beziehung nothwendig macht. Das Abkühlen wird sogar beschleunigt, indem man die noch an der Pfeife hängende Glasmasse in der Luft schwingt. Die innern Theilchen der Glasmasse werden langsam, die äußern dagegen sehr schnell abgekühlt. Wenn man an diese Kölbchen von außen stark schlägt, so zerbrechen sie nicht, während die geringste Erschütterung im Innern sie in Splitter mit einer Detonation zerspringen macht. Ein Stückchen Glas oder ein Feuersteinstückchen, welches man hineinfallen läßt, bewirken dieses Zerspringen schon.

Um nun dem Glase die große Sprödigkeit zu nehmen und es dadurch in den Stand zu setzen, Temperaturwechsel ohne zu zerspringen zu ertragen, läßt man das Glas sehr langsam erkalten. Dies geschieht durch die Operation des **Kühlens** in besonderen Oefen, in den Kühlöfen.

§. 224.

Ehedem wurde der Glassatz, ehe man ihn in dem Schmelzofen dem eigentlichen Schmelzen übergab, in einem besondern Ofen, dem **Fritteofen**, bis zur angehenden Schmelzung erhitzt und dadurch in **Fritte** verwandelt. Die Vortheile des Frittens bestehen darin, daß durch diesen vorbereitenden Proceß Kohlensäure und Wasser aus den Glasmaterialien verflüchtigt werden, wodurch man der Entweichung derselben im Schmelzofen selbst vorbeugt, was sonst eine beträchtliche Temperaturerniedrigung zur Folge haben würde. Da in der Fritte das Alkali auch zum größten Theile schon an Kieselerde gebunden enthalten ist, so greift die Fritte die Häfen nicht so stark an, als der nicht gefrittete Glassatz. Ferner erleidet der pulverförmige Glassatz während des Frittens eine bedeutende Volumenverminderung oder Schwindung, während er sich im Anfang des Erhitzens aufzublähen pflegt. Bringt man einen aus unreinen Materialien bestehenden Satz sogleich in die Glashäfen und in diesen in den Schmelzofen, so dürfen die Häfen, um ein Uebersteigen der Masse zu verhüten, nicht ganz angefüllt werden; es würde demnach nach beendigtem Schmelzen der Glashafen nur zum Theil mit Glasmasse angefüllt sein, ein

Uebelstand, den man vermeidet, wenn man die Häfen mit Fritte füllt. Heutzutage, wo man sich auf allen Glashütten bestrebt, das Glas aus möglichst reinen Substanzen darzustellen, fällt das vorherige Fritten des Satzes als holz- und zeitraubend gewöhnlich weg. Nur, wenn der Schmelzofen unbrauchbar wird und die Campagne ihrem Ende zu geht, benutzt man zweckmäßig die letzte Periode zur Bereitung der Schmelze, d. i. in den Schelzhäfen geschmolzener Fritte, die in Wasser abgekühlt, das Material zum eigentlichen Glasschmelzen bildet.

Ist der Schmelzofen in Betrieb gesetzt und hat er die erforderliche Temperatur erreicht, so wird der Rost gereinigt, werden erst die Brocken, dann der Glassatz in die Glashäfen gegeben und eingeschmolzen. Das Eintragen der Schmelzpost geschieht auf 3—4 mal. Sind alle Häfen voll, so bringt der Schürer den Ofen auf die größte und gleichmäßigste Temperatur (Heißschüren). Ist die Glasmasse im Schmelzen, so verbindet sich die Kieselerde mit dem Kali, Natron, Kalke, der Thonerde, dem Bleioxyde u. s. w. zu Glase; diejenigen Substanzen, die nicht in die Glasmasse eintreten können, scheiden sich auf der Oberfläche der schmelzenden Masse als Glasgalle (fiel de verre, *glass gall*) aus, welche mit Hülfe eines eisernen Löffels entfernt wird; hat sich nur wenig davon ausgeschieden, so läßt man dieselbe auch bei der hohen Temperatur des Ofens sich verflüchtigen. Girardin untersuchte mehrere Arten von Glasgalle und fand darin:

	I.	II.	III.
Schwefelsaures Natron	83,32	80,51	55,92
Schwefelsauren Kalk	10,35	16,00	25,11
Chlornatrium	1,43	0,04	0,20
Unlösliche Substanzen, Kalksilicate, Thonerde, Eisenoxyd	3,25	3,35	17,77
Wasser	1,65	0,20	1,00
	100,00	100,00	100,00

I. war von Fensterglas erhalten und stellte eine dichte, schmutzig weiße, sehr harte Masse dar. Nach längerem Liegen an feuchter Luft verwitterte sie oberflächlich und zerfiel in Stücke. II. war Glasgalle von Hohlglas; sie war fest, hart und von gelblicher Farbe. III. von Bouteillenglas, bildete große, grauweiße, sehr harte und zwar zerbrechliche Stücke, welche zahlreiche Knoten von Bouteillenglas enthielten und an der Luft nur sehr wenig verwitterten.

Um sich von dem Fortgange des Schmelzprocesses zu überzeugen, wird von Zeit zu Zeit mit Hülfe eines kurzen, unten plattgeschmiedeten Eisenstabes, des Randkolbens, ein Tropfen aus der Glasmasse genommen. Ist der Satz vollkommen geschmolzen und kann man keine Körner, Steine oder sonstige ungeschmolzene Körper darin wahrnehmen, so schreitet man zum

Läutern (raffiner, *refining*), d. h. man unterhält noch eine Zeit lang eine solche Temperatur, daß das Glas in dem dünnflüssigen Zustande beharrt. Während dieser Periode setzen sich ungelöste Körper und Klümpchen in dem Hafen zu Boden, die Luftblasen in der Masse verschwinden und es scheidet oder verflüchtigt sich mit der noch vorhandenen Glasgalle das im Ueberschuß angewendete Flußmittel, wodurch das Glas an Härte und Dauerhaftigkeit gewinnt. Die im Anfange des Schmelzens stattfindende Gasentwickelung bewirkt eine vortheilhafte Bewegung der Masse, durch welche die anfänglich sich bildenden Verbindungen von ungleichem specifischem Gewichte und ungleicher Zusammensetzung gemischt werden. Nach beendigter Gasentwickelung dagegen suchen sich die dichteren Theile abzusondern, wozu um so mehr Veranlassung gegeben, als die Temperatur am Boden des Hafens weit niedriger ist als an den obern Theilen. Man bewirkt eine innige Mengung durch Umrühren mit der Schöpfkelle oder durch das sogenannte Pohlen. Letzteres geschieht dadurch, daß man entweder ein Stück arsenige Säure oder ein Stück feuchten Holzes, ein Stück Rübe oder eine andere wasserhaltige Substanz an einem Eisenstabe befestigt, bis auf den Boden des Hafens niederstößt. Es entsteht ein heftiges Aufwallen von Dampfblasen, wodurch die verschiedenen schweren Schichten der Glasmasse untereinander gebracht werden.

Nach beendigtem Läutern folgt das Kaltschüren, d. h. ein Ablassen der Ofentemperatur, bis das Glas (das Metall) denjenigen Grad der Zähflüssigkeit erlangt hat, welcher zum Blasen, überhaupt zur Verarbeitung der Masse erforderlich ist. Auf der Temperatur des Kaltschürens muß der Ofen so lange erhalten werden, als das Verarbeiten des Glases dauert. Um eine kleine Fläche auf dem geschmolzenen Glase zu begränzen, die leicht frei von allen Unreinigkeiten zu erhalten ist und von dem Glasbläser zum Eintauchen der Pfeife benutzt wird, läßt er zuweilen Thonringe aus Hafenmasse auf dem geschmolzenen Glase schwimmen. Nach den von Scholz angestellten Versuchen war die Temperatur beim Heißschüren am obern Rande der Glashäfen 130° Wedgewood, was ungefähr 9000° C. entspricht, beim Kaltschüren 69° W., ungefähr 5000° C.

Die Zeit der Läuterung und Verarbeitung ist verschieden. Ein mit Steinkohlen betriebener Schmelzofen zu strengflüssigem Bouteillenglase brauchte nach Schwarz:

zum Einschmelzen	10—12	Stunden
zum Läutern	4— 6	„
zum Verarbeiten	10—12	„
	24—30	Stunden,

so daß in einer Woche 5—6 Schmelzen gemacht werden konnten.

§. 225.

Fehler des Glases. Es ist äußerst schwierig, sogar nicht ausführbar, im Großen ein vollkommen fehlerfreies Glas darzustellen. Die hauptsächlichsten Fehler sind folgende: Streifen, Fäden, Thränen oder Tropfen, Steine, Blasen und Knoten. Die Streifen (stries, filandres, *cords*) sind eine Folge der Ungleichheit des Glases, wenn entweder die einzelnen, bei dem Schmelzproceß entstandenen Verbindungen sich gegenseitig nicht aufgelöst oder bei einem Nachlassen der Temperatur aus einem Gemenge sich abgeschieden haben. Durch die Streifen erscheinen die durch das Glas betrachteten Gegenstände verzerrt. Man wird selten größere Stücke von Glas finden, die von diesem Fehler vollkommen frei wären; besonders häufig kommt er bei Gläsern von hohem specifischem Gewichte, namentlich bei dem Bleiglase vor. In jedem Glashafen sind verschiedene Schichten, deren specifisches Gewicht von oben nach unten und selbst in jeder einzelnen Lage zunimmt; das von der Hafenmasse herrührende Glas befindet sich an dem Umkreise, daher ist das am wenigsten ungleichartige Glas in der Mitte jeder Glasschicht zu finden. Bei dem Glasblasen wird das Glas so ziemlich aus der Mitte des Hafens mit der Pfeife aufgenommen, bei dem Gießen dagegen kommen alle Theile untereinander, ohne sich jedoch innig miteinander zu einer gleichförmigen Masse zu verbinden. Aus diesem Grunde ist gegossenes Glas selten so gleichartig als geblasenes. Durch zweckmäßiges Umrühren und Pohlen kann der Fehler in der Glasmasse zum Theil gehoben werden. Den Streifen schließen sich die Winden oder Fäden an, welche von der Verglasung des Thones herrühren und sich durch eine grüne Farbe auszeichnen; sie machen das Glas sehr zerbrechlich, da das Thonsilicat einen andern Ausdehnungscoëfficienten besitzt als das Kalk- und Natronglas. Mit dem Namen Rampen, Thränen oder Tropfen (larmes, *tears*) bezeichnet man gleichfalls Theilchen von Thonglas, welches durch die Verglasung des Thones des Schmelzofens in Folge verflüchtigten Alkalis sich bildete und von der Decke des Schmelzofens in die Glashäfen tropfte. Solche Tropfen enthaltende Gläser sind unbrauchbar. Die kleinen Blasen (bulles, bouillons, ***bubbles***), die sich sehr häufig in der Glasmasse finden, zeigen an, daß das Glas nicht hinlänglich geläutert und während des Läuterungsprocesses nicht dünnflüssig genug war. Große Blasen können sich auch durch ungeschicktes Aufnehmen der Glasmasse mit der Pfeife bilden. Die Knoten (noeuds, ***knots***) endlich, einer der häufigsten Fehler des Glases, können auf verschiedene Weise entstehen, wenn z. B. Sandkörner in der Glasmasse unaufgelöst enthalten sind, so können sich durch Vereinigung mehrerer solcher Körner Knoten bilden; ebenso verhält es sich mit der Glasgalle (Alkalisulfate oder Chloralkali-

metalle), welche in der Glasmasse oft schneeflockenähnliche Gestalten bilden. Eine dritte Art von Knoten (Steine genannt) rührt von Ofen- und Hafenstücken her, welche durch die Werkzeuge des Glasmachers losgestoßen und in die Glasmasse gerathen sind. Endlich kann auch durch eine theilweise Entglasung ein Wolkigwerden der Masse (nuage, *lacteus*, eintreten, welches der Verarbeitung höchst nachtheilig ist. Der bedeutendste Fehler ist eine zu leichte Zersetzbarkeit, welche sich durch Mattwerden und Irisiren der Oberfläche kund giebt; sie ist die Folge einer fehlerhaften Zusammensetzung, besonders eines großen Ueberschusses an Flußmitteln.

§. 226.

Eintheilung des Glases nach der Zusammensetzung und seiner Fabrikation und Bestimmung.

Man theilt das Glas nach seiner Zusammensetzung und nach seiner Fabrikation und Bestimmung in folgender Weise ein:

I. Bleifreies Glas.

A. Tafelglas. a) Fensterglas (Scheibenglas, verres à vitres, *window-glass*);

α) Walzenglas (*sheet glass*),

β) Mondglas (verre à boudines, *crown glass*).

b) Spiegelglas (verre à glaces, *plate-glass*);

α) Geblasenes Spiegelglas (glaces soufflées),

β) Gegossenes Spiegelglas (glaces coulées),

B. Hohlglas (Buttelglas, verre à bouteilles, *bottle-glass*);

a) Gewöhnliches Bouteillenglas (*ordinary bottle-glass*),

b) Medicin- u. Parfümerieglas (*medicinal bottle-glass*),

c) Weißes Hohlglas (*white bottle glass*),

d) Wasserleitungs- und Gasröhren (*water pipes and tubing*),

e) Glaskolben, Retorten &c.

C. Gepreßtes Glas (verre moulé, *pressed glass*).

D. Wasserglas (verre soluble).

II. Bleihaltiges Glas.

A. Krystallglas.

B. Optisches Glas.

C. Email.

D. Straß.

III. Gefärbtes Glas und Glasmalerei.

IV. Glasverzierungen.

§. 227.

I. Bleifreies Glas, Tafel- oder Fensterglas.

Die in den Glashäfen der Schmelzöfen geschmolzene Glasmasse wird entweder zu Tafelglas (Fensterglas, Spiegelglas) oder zu Hohlglas verarbeitet. Das Tafelglas, mit diesem Namen bezeichnet, weil es in Form von kleineren oder größeren Glastafeln, besonders für Fensterscheiben dargestellt wird, ist entweder ordinäres Bouteillenglas der Zusammensetzung nach, oder feineres Glas mit weißer Farbe. Letzteres verwendet man nur für größere und dickere Scheiben, ersteres für das gewöhnliche dünne Fensterglas, wobei es weniger auf weiße Farbe ankommt. Für das ordinäre Fensterglas ist bei der Herstellung des Satzes Wohlfeilheit ein wesentlicher Punkt. Man verwendet deshalb rohe, nicht gereinigte Materialien wie rohe Potasche und rohe Soda, Holzasche, Pfannenstein der Salinen, Glaubersalz und gewöhnlichen Sand und Glasbrocken nach Vorrath.

Beispiele von angewendeten ordinären und feinen Fensterglassätzen:

I.	Sand	100 Pfd.		Holzasche	180	Pfd.
	Potasche	20—25	„	Kohlenpulver	2	„
	Pfannenstein (wesentl. Glauberſ.)	8	„	Glasscherben	120—150	„
II.	Sand	100	„	Kalk	20	„
	Glaubersalz (calcinirt)	50	„	Kohlenpulver	2,65	„
III.	Glaubersalz (calcinirt)	100	„	Sand	225	„
	Kalk	12	„	Glasscherben	50—200	„
	Kohlenpulver	19	„			
IV.	Quarzsand	100	„	Glasbrocken	180	„
	Calcin. gereinigte Soda	30—35	„	Braunstein	8	Loth
	Kreide	35	„	Arsenige Säure	8	„
V.	Quarzsand	100	„	Glasbrocken	110	Pfd.
	Calcinirte Soda	80	„	Braunstein	6	Loth
	Kalk	8	„	Smalte	3	„

I. II. u. III. ordinäres Fensterglas. IV. u. V. feines oder weißes Tafelglas.

Im Allgemeinen läßt sich annehmen, daß auf den meisten Glashütten man das Fenster- oder Tafelglas heutzutage durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Sand, 30—40 Th. calcinirter, gereinigter Soda und 30—40 Th. kohlensaurem Kalk darstellt. Anstatt der Soda bedient man sich auch einer äquivalenten Menge von Glaubersalz und setzt in diesem Falle (wie p. 308 erwähnt) die erforderliche Menge Kohlenpulver zu.

Dumas fand bei der Analyse verschiedener Sorten Tafelglas folgende Resultate:

No. I. Weiches Glas:				
Kieselerde	69,65	= 36,21	Sauerstoff	= 8,45 × 4 = 33,80
Thonerde	1,82	= 0,85	„	Sauerstoffüberschuß 2,41
Kalk	13,31	= 3,72	„	der Kieselerde.
Natron	15,22	= 3,88	„	
	100,00			

					Sauerstoff-Berechnung
No. II. Hartes Glas:	Kieselerde	69,25	= 36,69	Sauerstoff	= 8,72 × 4 = 34,88
	Thonerde	2,20	= 1,02	"	Sauerstoffüberschuß der Kieselerde 1,81
	Kalk	17,25	= 4,83	"	
	Natron	11,30	= 2,87	"	
No. III. Sehr weiches Glas:	Kieselerde	68,65	= 35,60	Sauerstoff	= 9,06 × 4 = 36,24
	Thonerde	4,00	= 1,86	"	Fehlender Sauerstoff der Kieselerde 0,64
	Kalk	9,65	= 2,70	"	
	Natron	17,70	= 4,50	"	
No. IV. Engl. Tafelglas:	Kieselerde	69,0	= 35,8	Sauerstoff	× 3 = 10,2
	Thonerde	7,4	= 3,4	"	= 6,2 × 4 = 24,8
	Kalk	12,5	= 3,4	"	35,0
	Natron	11,1	= 2,8	"	

Nach den vorstehenden Analysen scheint eine wirkliche Sättigung der Glasmasse stattzufinden, wenn der Sauerstoffgehalt der Kieselerde in dem Glase viermal mehr beträgt, als der in den damit verbundenen Basen, vorausgesetzt, daß wenig Thonerde vorhanden sei, welche der Sättigungszustand vollkommen ändert. Ist das Verhältniß des Sauerstoffs der Basen zu dem der Kieselsäure wie 1 : 6, so entsteht ein äußerst strengflüssiges Glas, z. B. diejenige Sorte böhmischen Glases, welche wegen ihrer großen Strengflüssigkeit zu Verbrennungsröhren dient.

Romney fand bei der Analyse eines solchen böhmischen Glases:

Kieselerde	73,13
Kalk	10,43
Thonerde	0,30
Eisenoxyd	0,13
Magnesia	0,26
Manganoxydul	0,46
Natron	3,07
Kali	11,49
	99,27

Verhältniß des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen wie 6 : 1.

Die Umwandelung der geläuterten Glasmasse zu Tafelglas geschieht auf zweierlei Weise, entweder durch die Mondglas- oder durch die Walzenglasmacherei.

§. 228.

Das Mondglas (in England Kronglas genannt) ist die älteste Sorte des Fensterglases und hat seinen deutschen Namen von der Form der Stücke, in welcher es in dem Handel sich findet. Das Product der Mondglasmacherei ist nämlich eine große Scheibe, deren Dicke von der Peripherie zum Centrum in der Weise zunimmt, daß im Mittelpunkte und in der unmittelbaren Umgebung derselben in einer Breite von 6 Zoll ein Knopf oder Nabel (das sogenannte Ochsenauge, *bullion*, *bulls eye*) sich befindet,

der zu Fensterscheiben sich nicht eignet. Es werden daher um den Knopf herum Segmente abgeschnitten, welche kleiner sind als die halbe Scheibe und dem halben Mond ähnlich sehen.

In alten Gebäuden sieht man noch häufig die Fenster aus kleinen runden Scheiben von 3—6 Zoll Durchmesser bestehen, die in der Mitte eine kleine Erhöhung und um diese zahlreiche concentrische Ringe oder Reifen bis zum Rande haben. Diese Scheiben bilden den Ursprung der Mondglasfabrikation, welche vorzüglich ihren Sitz in der Normandie hatte, wo sie durch die *gentilhommes verriers* betrieben wurde. Einige dieser Edelleute begaben sich am Ende des 17. Jahrhunderts nach Deutschland und legten anfänglich in der Mark Brandenburg, später zu Lohr am Main (damals kurmainzisch, gegenwärtig im Kreis Unterfranken des Königreichs Bayern) Glashütten an, welche letztere das lange Zeit berühmte Lohrer Mondglas lieferten. Später wurde auch auf der würzburger Glashütte Schleichach bei Bamberg weißes Mondglas fabricirt, eine Fabrikation, welche sich bis zum Jahre 1857 erhalten hat, wo die Walzenglasfabrikation begann. Wenn in Deutschland die Mondglasfabrikation überhaupt nie schwunghaft betrieben wurde, so war das Verhältniß ein ganz anderes in England, wo bis zum Jahre 1845 nur Mondglas fabricirt wurde. Der Grund davon lag in der Art der Steuer, welche von dem Fabrikate und zwar dem Gewichte nach erhoben wurde. Die Steuer influirt auf den Preis der einzelnen Glastafeln begreiflicherweise um so weniger, je dünner die einzelnen Glastafeln hergestellt werden konnten. Dies ist nun bei dem Mondglase in höherem Grade der Fall, als bei dem Walzenglase. Die Fabrikation des letztern brach sich in England sofort Bahn, als R o b e r t P e e l die Besteuerung des Glases (vergl. Seite 303) aufhob.

Außer durch die größere Dünne zeichnet sich auch das Mond- oder Scheibenglas vor dem Walzenglas durch schöneren Glanz und zwar auf beiden Seiten und durch viel gleichförmigere Oberfläche aus, da bei der Fabrikation des Mondglases das bei dem Walzenglase übliche Strecken, wodurch die obere Fläche öfters ein wellenförmiges Ansehn bekommt, wegfällt. Dagegen hat es wieder das Nachtheilige, daß man nicht Scheiben von jeder Größe aus dem Mondglas schneiden kann, indem aus einer Mondglasscheibe der größten Art von 64—66 Zollen kaum eine quadratische Tafel von 22 Zoll geschnitten werden kann; bei dem Mondglase kommen ferner wegen der Ochsenaugen in der Mitte und des krummen Randes weit mehr Abfälle vor als bei dem Tafelglase. Wenn auch dieser Umstand für die Glashütte selbst nur von untergeordneter Bedeutung ist, so ist es doch für den Glaser von Wichtigkeit und überhaupt der Hauptgrund, warum Mondglastafeln theurer sind als solche aus Walzenglas geschnitten.

Auf der Londoner Industrieausstellung des Jahres 1851 befand sich Mondglas (*crown glass*) von vortrefflicher Arbeit und ziemlich gleicher Stärke vom Mittelpunkt bis zur Peripherie. Das Gewicht der Mondglasscheiben stand zu ihrem Durchmesser in folgendem Verhältnisse:

1 Scheibe von	64	Zoll im Durchmesser wog	22	Pfd.	8	Loth
1 „ „	59	„ „ „ „	30	„	—	„
1 „ „	$55^1/_2$	„ „ „ „	18	„	16	„
1 „ „	$53^1/_2$	„ „ „ „	14	„	16	„
1 „ „	$50^1/_2$	„ „ „ „	18	„	—	„

§. 229.

Die hauptsächlichsten Werkzeuge, deren sich der Glasmacher zur Herstellung des Tafel- und Hohlglases bedient, sind folgende:

a) Die Pfeife oder das Blasrohr (canne, *blowing-iron*) (Fig. 82)


Fig. 82.



ist eine $4^1/_2$ bis 5 Fuß lange Röhre von Schmiedeeisen, etwa 1 Zoll dick und inwendig 3 Linien weit. a ist das Mundstück und muß sehr glatt gefeilt sein, damit es mit Leichtigkeit zwischen den Lippen umgedreht werden kann. Der aufgeschobene hölzerne Griff c von $1-1^1/_2$ Fuß Länge schützt den Arbeiter. b dient zum Anheften des Glases.

b) Die Heft- oder Nabeleisen (pontil, *punty*) sind 3—4 Fuß lange und fingerdicke Eisenstäbe, welche zum Anheften der von der Pfeife abgesprengten Gegenstände dienen. Man bringt an die Spitze des Eisens etwas Glas und hält es dann an die passende Stelle, wo dann der Gegenstand sofort anklebt. Man benutzt diese Eisen ferner auch zum Transportiren der geblasenen Gegenstände nach dem Kühlofen. Neuerdings sucht man das Hefteisen zu gewissen Zwecken durch Zangen zu ersetzen.

c) Der Marbel (marbel, *marver*) (Fig. 83 und 84), ein Stück Holz, das mit runden Vertiefungen versehen ist und zum Abrunden der an der Pfeife sitzenden Glasballen dient. Er wird immer naß gehalten. Häufig sind auch die Marbel aus Gußeisen, Messing oder aus geschliffenem Sandstein.

Fig. 83.

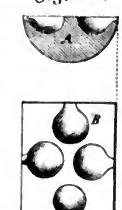


Fig. 84.

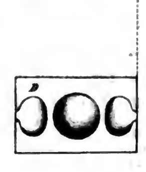


Fig. 85.

d) Das Abstreichblech (Fig. 85), ein bogenförmig ausgeschnittenes Blech, dient dazu, die Glasmasse so viel als möglich von der Pfeife zu trennen, so daß diese durch einen Hals mit der eigentlichen Glasmasse zusammenhängt.

Fig. 86.

e) Die Scheere (Fig. 86) wird angewendet, um Löcher in das heiße Glas zu stoßen und dieselben durch Ausschneiden zu Oeffnungen zu erweitern.

Man verwendet ferner zur Erleichterung des Formens der Glasgegenstände aus Holz, Thon oder Messing bestehende zwei- oder mehrtheilige Formen.

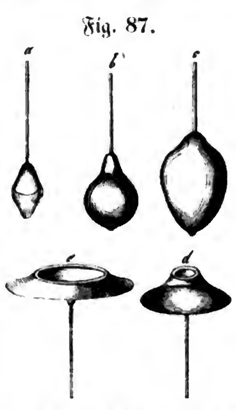
§. 230.

Zur Herstellung des Mondglases gehören drei Arbeiter, der erste und jüngste Arbeiter, der Anfänger, nimmt nur Glasmasse mit der Pfeife auf und zwar genau so viel, als zur Verfertigung einer Mondglasscheibe dient; darauf übernimmt die Pfeife der zweite Arbeiter, der Vorblaser, der hinlängliche Körperkraft besitzen und mit einer kräftigen Lunge versehen sein muß. Dieser bearbeitet das Glas, bis es in eine große Kugel verwandelt ist, die nun in die Hände des dritten Arbeiters, des Fertigmachers kommt, welcher die Kugel öffnet und die Scheibe bildet.

Die Arbeit selbst geschieht auf folgende Weise: Der Anfänger nimmt die gewärmte Pfeife, fährt damit in den Glashafen, dreht die Pfeife beständig um, bis sich rund um den Knopf Glasmasse angelegt hat und zieht die Pfeife aus dem Ofen. Er geht nun an den Marbel, hält die Pfeife horizontal und wälzt (marbelt) die an derselben hängende kugelförmige Glasmasse hin und her, bis sie eine fast cylindrische Gestalt angenommen hat. Zugleich bläst er etwas in das Rohr, sodaß eine kleine, etwa 1 Zoll lange Höhlung vor dem Pfeifenkopfe entsteht, welche hauptsächlich das Verstopfen der Pfeifenmündung verhindern soll. Darauf taucht der Anfänger die Pfeife abermals in den Glashafen, wälzt sie nach dem Herausnehmen wieder, und taucht sie ein drittes, viertes und fünftes Mal ein. Die Anzahl der Eintauchungen richtet sich nach der Größe der Scheiben, die hergestellt werden sollen. Das Gewicht der Glasmasse an der Pfeife beträgt 10—14 Pfund. Bei der letzten Aufnahme der Glasmasse wird die Pfeife nicht so tief in die Masse eingetaucht als vorher, damit sich das nun anhängende Glas mehr nach vorn (Fig. 87 a) hinzieht als nach dem Pfeifenkopfe, folglich eine Neigung bekommt, sich von der Pfeife zu entfernen, was in der Folge geschehen muß.

Der Vorblaser giebt nun durch Blasen, Schwingen und wiederholtes Anwärmen der Masse die Gestalt eines Sphäroides b und c. Nachdem dasselbe etwas abgekühlt, schiebt er die Kugel in den Auslaufofen, legt das Rohr der Pfeife in eine eiserne Gabel, welche sich dem Loche des Auslaufofens gegenüber befindet, und dreht die Pfeife sammt der Kugel mit großer Schnelligkeit. In dem Maße, als die Glasmasse sich erweicht, dreht der Vorblaser die Pfeife stärker um; durch die Wirkung der Arifugalkraft verliert sich die Kugelgestalt und die dem Feuer zugekehrte Seite wird abgeplattet, während der Umfang der Kugel beträchtlich zunimmt. Jetzt zieht der Fertigmacher die Pfeife aus dem Auslaufofen, legt sie horizontal in die Gabel des Abschlagstockes und heftet in der Mitte der entstandenen ebenen Fläche ein in weiches Glas eingetauchtes Hefteisen an, während zugleich der Hals der Blase mit Hülfe eines Tropfens kalten Wassers von der Pfeife abgesprengt wird. Die so geöffnete Blase (d), welche mit ihrer abgeplatteten Seite an dem Hefteisen festsitzt, wird nun vor die große Oeffnung des Auslaufofens gebracht und in schnelle Drehung versetzt. Alles kommt jetzt darauf an, daß nur die Oeffnung (das Maul) der Blase und deren Umgebung, nicht aber der hintere Theil, der schon eben ist, erweiche. Das erweichte Glas entfernt sich nun durch das Drehen an dem Drehungsmittelpunkt, das Maul erweitert sich (e), bis es endlich mit dem schon ebenen Boden in eine ebene Fläche kommt und eine flache Scheibe von etwa 5 Fuß Durchmesser bildet. Das Umdrehen der Scheibe muß bis zum Erstarren fortgesetzt werden. Nachdem sich die Scheibe etwas abgekühlt hat, wird sie auf trockenen Sand gelegt und von dem Hefteisen abgesprengt. Mit Hülfe einer eisernen Gabel, der Scheibengabel, bringt man die Scheiben in einen Kühlofen und stellt sie hier vorsichtig auf ihren Rand und schräg gegen die Mauer oder eiserne Stangen angelehnt, so daß 150—200 Glasscheiben in dem Kühlofen Platz finden.

Fig. 87.



Aus den fertigen Scheiben werden Halbmonde und Mittelstücke geschnitten; den mittlern Theil, das Ochsenauge, verwendet man zu Straßen- und Kutschenlaternen.

§. 231.

Das **Walzenglas** entsteht durch Aufsprengen oder Aufschneiden eines gläsernen Cylinders oder einer Walze und Strecken der geöffneten

Walze zu einer ebenen Fläche, zu einer Glastafel. Von dieser ursprünglichen Gestalt des Glases hat es den Namen **Walzenglas** erhalten. Da aber die gestreckten Walzen Tafeln bilden, so nennt man es auch **Tafelglas**. Obgleich Walzen- und Tafelglas im Grunde dasselbe bedeuten, so macht man doch in der Regel noch einen Unterschied zwischen beiden Glassorten und nennt das ordinäre Tafelglas **Walzenglas**, das feinere **Tafelglas** (Solintafeln). Bei dem Walzenglas stellt die Höhe der Walze, bei dem Tafelglas der Umfang derselben die größte Dimension dar.

Die Herstellung der Walzen gehört zu den schwierigsten Aufgaben der Glasfabrikation. Die Verfertigung des Walzenglases selbst zerfällt in zwei Hauptoperationen, nämlich

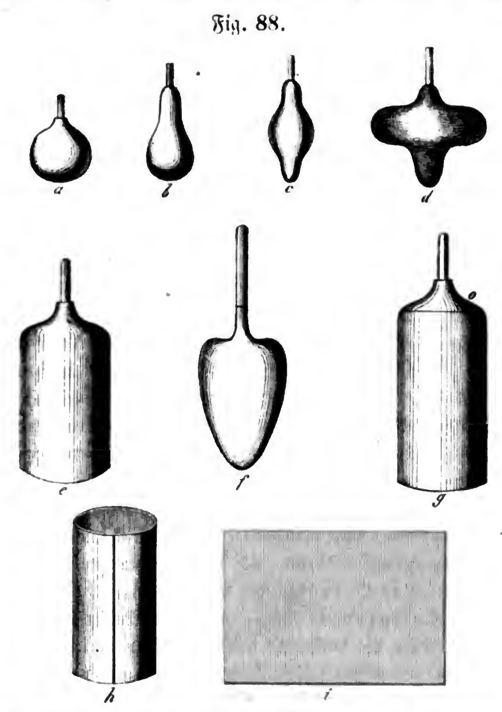
1. in das Blasen der Walzen oder Cylinder,
2. in das Strecken derselben.

Nachdem die Glasmasse in dem Hafen gehörig geläutert ist, die zum Verarbeiten erforderliche Zähflüssigkeit erlangt hat, erwärmt der Arbeiter den Kopf seiner Pfeife, nimmt damit etwas Glasmasse auf und dreht die horizontal auf einer Gabel (Pfeifenlager) liegende Pfeife, bis das Glas nicht mehr flüssig genug ist, um von der Pfeife abzufließen. Während dieser Zeit wird auch ein wenig in das Rohr geblasen, damit eine kleine Höhlung entsteht und die Mündung des Rohres sich nicht verstopfe. Darauf nimmt der Arbeiter zum zweiten Male Glasmasse auf und läßt das Glas etwas erkalten, dann wird zum dritten, vierten u. s. w. Male Glas aufgenommen, bis die zur Herstellung einer Walze erforderliche Menge Glasmasse an der Pfeife sich befindet. Bei diesem Aufnehmen wird während des Umdrehens der Pfeife die Glasmasse auf dem Marbel abgerundet, so daß sie jetzt die Gestalt a (Fig. 88) hat.

Jetzt kommt es darauf an, die kleine Höhlung vor der Mündung der Pfeife dergestalt zu erweitern, daß der an der Pfeife sitzende Theil der Glasmasse die Form eines Flaschenhalses annehme, dessen unterer Theil, an welchem noch die übrige Glasmasse sitzt, die Weite der Walze erhält, damit sonach durch das Anwärmen und Ausblasen dieser Masse, während der an der Pfeife sitzende Theil kühl bleibt, die Walze selbst allmälig ausgebildet werde. Zu diesem Zwecke bringt der Arbeiter das Glas (b) in die mit Wasser gefüllte Höhlung des Marbels (Seite 335) und dreht dasselbe unter starkem Blasen darin um. Man nennt diese Arbeit das **Durchbrechen** der Glasmasse. Wenn nun die Pfeife ein wenig in die Höhe gezogen wird, so bildet sich der Hals des Cylinders, der bereits die erforderliche Weite hat. Durch das Durchbrechen erlangt die Glasmasse die Form c und endlich die von d.

Sobald das Glas etwas erstarrt ist, bringt der Arbeiter die Pfeife mit der Glasmasse in das Arbeitsloch und dreht sie beständig so schnell um, daß das Glas nicht Zeit hat, auf die eine oder die andere Seite zu sinken, wobei man die Erwärmung des Halses, der die nöthige Steifheit behalten muß, um die vordere Masse zu tragen, dadurch regulirt, daß man ihn außerhalb des Arbeitsloches läßt. Sobald das Glas gehörig erwärmt ist, entfernt der

Fig. 88.



Arbeiter die Pfeife aus dem Arbeitsloch, bringt sie schnell in eine vertikale Lage in die Tafelschwenkgrube, d. i. den Raum, der sich zwischen zwei Ständen findet, und bläst und schwingt nun die Masse pendelartig hin und her. So entsteht ein hohler Cylinder e, der oben einen Hals hat und unten durch eine Halbkugel geschlossen ist. Es ist jetzt nöthig, den Cylinder zu **öffnen**. Zu diesem Zwecke bläst der Arbeiter stark in die Pfeife, verschließt das Mundstück derselben mit dem Daumen, so daß die eingeblasene Luft nicht

entweichen kann, bringt den vordern Theil des Cylinders in den Ofen. Die eingeschlossene Luft dehnt sich aus und treibt das vordere Ende des Cylinders zu einer dünnen Blase auf, welche endlich mit einem kleinen Knalle platzt, während die aufgeplatzten Ränder sogleich verschmelzen. Indem der Arbeiter die horizontal liegende Pfeife schnell dreht, erweitert sich die Oeffnung in Folge der Arifugalkraft bis zur Cylinderweite (g). Ist das Glas gehörig erstarrt, so legt man dasselbe auf eine Gabel, ein Gehülfe schiebt einen erwärmten hölzernen Stock in die Walze, der Walzenmacher läßt einen Tropfen Wasser auf das Glas an der Pfeifenmündung fallen und schlägt auf die Pfeife, wodurch sich die Walze von der Pfeife loslöst und auf dem von dem Gehülfen gehaltenen Stock hängt.

Walzen von sehr dünnem Glase bedürfen keiner Abkühlung. Sie werden daher einfach auf das Walzenlager gebracht und dort bis zum Erkalten gelassen. Walzen von dickerem Glas werden dagegen zur Abkühlung in eigenthümliche Häfen, in Kühlhäfen gelegt und erst nach dem Erkalten auf das Walzenlager gebracht.

§. 232.

Eine gut gearbeitete Walze ist von gleicher Weite, gleich dick in Glas und zeigt auf ihrer Fläche keine Wellen. Um dieselbe in einen wirklichen Cylinder überzuführen, wird vor Allem der Hals (die Haube oder Kappe o) (Fig. 88) abgesprengt. Man windet entweder zu diesem Zwecke einen heißen Glasfaden um das Haubenende und läßt, nachdem er abgezogen, einen Tropfen Wasser auffallen, oder man legt die Walze an der abzusprengenden Stelle in ein gebogenes, bis zum Rothglühen erhitztes Eisen (Absprengeeisen) und berührt die erhitzte Linie mit einem nassen Finger; die Haube springt alsdann nach dieser Richtung ab und wird wieder eingeschmolzen. Das Oeffnen oder Aufsprengen der Walze geschieht mit Hülfe des Aufsprengeisens, mit dessen scharfer Kante der Arbeiter auf der inneren Seite des Cylinders in einer geraden Linie, von einem Ende bis zum andern, einige Male hin und her fährt, wodurch sich das Glas auf der ganzen Länge der Linie erhitzt. Wird das Ende dieser Linie mit einem spitzen Stein geritzt und dann benetzt, so springt der Cylinder, dieser Linie folgend, von einem Ende bis zum andern auf (Fig. 88 h).

Nachdem eine große Anzahl geöffneter Cylinder (manchons, *muffs*), man bläst in der Regel drei Tage, fertig geworden, nimmt man das Strecken derselben in dem Streck- oder Plattofen (fourneau d'étendage, *Spreadling oven*, *flattening furnace*), der mit einem Kühlofen in unmittelbarer Verbindung steht, vor. Fig. 89 zeigt den Grundriß in der

Höhe der Sohle beider Oefen, des Streckofens C und des Kühlofens D. In dem Kanal B werden die geöffneten Walzen a, a, a, auf zwei Eisenschienen fortgeschoben; durch diesen Kanal streicht ein Theil der Verbrennungsgase und erwärmt den vordersten Cylinder bis fast zum Erweichen. Der wichtigste Theil des Streckofens ist die Streckplatte C (*flattening stone*), aus feuerfestem Thone mit Cement gemischt aus einem Stücke angefertigt, gut gebrannt und sorgfältig geebnet. Eine ganz ähnliche Platte D befindet sich auch in dem Kühlofen. Anstatt der Thonplatte wendet man auch eine Kupferplatte oder eine Glastafel an. Im letztern Falle breitet man gleich zu Beginn des Streckens eine besonders stark gearbeitete Walze auf der Thonplatte aus und läßt sie darauf so lange liegen, bis sie durch Entglasung zu rauh geworden ist. Um das Anhaften der Glastafeln auf der Streckplatte zu vermeiden, wirft der Strecker etwas fein gemahlenen Gyps oder zerfallenen Kalk in die Flamme, welche Körper durch den Zug in den Ofen gerissen werden und so die Platte bestäubt wird. Der Arbeiter legt nun eine Walze auf die Streckplatte, nimmt das Plättholz und fährt damit über das Glas einige Male auf und nieder (Fig. 90), bis die Walze in eine Glastafel verwandelt ist. Die Glastafel wird durch Bügeln mit dem Polirholz vollends geebnet. Wie

Fig. 89.

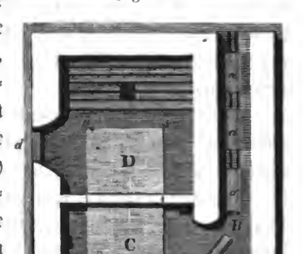
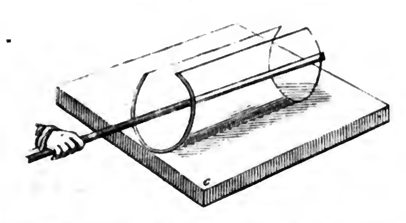


Fig. 90.



schon S. 338 erwähnt, wird bei dem eigentlichen Walzenglas die Länge des Cylinders, beim Tafelglas der Umfang desselben zur größeren Dimension der Glastafel. Der Arbeiter schiebt nun die Tafel auf der Fortsetzung des Strecksteines in den Kühlofen, wo sie bis zum Erstarren liegen bleibt. Ein

anderer Arbeiter, der vor der Oeffnung d des Kühlofens steht, faßt mit einer Gabel die erkaltete Scheibe und stellt sie senkrecht. Sind an der Wand des Kühlofens 30—40 Tafeln hinter einander aufgestellt, so schiebt der Arbeiter durch den Ofen einen eisernen Stab s ein, lehnt dann an diesem Stab die Glastafeln auf u. s. w., bis der Ofen voll ist. Die Oeffnungen des Plätt- und Kühlofens werden nun zugestellt und der Ofen der allmäligen Abkühlung überlassen; nach 4—5 Tagen werden die Scheiben aus dem Kühlofen entfernt, sortirt und verpackt.

In neuerer Zeit sucht man für den Streckstein zur Ersparung des Glaslagers solche Materialien anzuwenden, welche dauerhaft eine glatte Fläche behalten und doch nicht hart genug sind, um das erstarrende Glas zu ritzen oder seine untere Fläche zu beschädigen. Hierzu eignet sich vorzugsweise eine Mischung von Speckstеinpulver mit so viel gebranntem und in Wasser gelöschtem Gyps, als zur Bindung des Pulvers genügt. Eine solche Mischung hält, nachdem sie mit Vorsicht getrocknet worden ist, eine fortgesetzte Glühhitze aus, ohne sich zu werfen; ihre Oberfläche läßt sich ferner, wenn sie nach und nach allzu rauh geworden ist, mit Leichtigkeit wieder ebenen und glätten.

§. 233.

In neuerer Zeit vermeidet man das Ueberschieben der Glasscheibe aus dem Plättofen in den Kühlofen auf folgende Weise. Es sind zwei Streckplatten vorhanden, welche abwechselnd zum Strecken dienen; diese Platten liegen nicht fest, sondern laufen auf zwei kleinen Wagen, die auf versenkt liegenden Schienen laufen [1]).

Nach einer andern Construction ist die Sohle des Streck- und Kühlofens drehbar construirt, eine eiserne, oben mit vier Strecksteinen bedeckte Glasplatte läßt sich vermittelst einer nach unten gehenden vertikalen Axe und Radverbindung drehen. Sobald nun im Streckofen eine Glasscheibe gestreckt worden ist, dreht man die große Scheibe z. B. um 60°, wodurch eine zweite Walze gestreckt wird, während die erste Tafel durch die Drehung in den Kühlofen gelangt. Der eine Streckstein befindet sich immer im Streckraum, zwei Steine im Kühlraum.

Weil bei der üblichen Construction der Strecköfen die Flamme in den Ofen schlägt, wodurch Schönheit und Glanz des Glases leiden, so hat man

[1]) Abbildung und genaue Beschreibung dieses Streckofens findet sich in H. Schwarz. Die Chemie und Industrie unserer Zeit 1857, einem Buche, das des Neuen und Guten viel enthält und allen Industriellen angelegentlich zu empfehlen ist.

muffelähnliche Streckräume construirt, die von Außen durch die Flamme erhitzt werden. Wegen des großen Brennstoffverbrauches hat indessen die übrigens sehr zweckmäßige Construction keinen Eingang gefunden.

Häufig bringt man den zu Tafeln geschnittenen gestreckten Cylinder nochmals in eisernen Formen in den Ofen, damit er etwas von den Rändern nach der Mitte erhaben werde und dadurch stark spiegele.

§. 234.

Spiegelglas.

Die Fabrikation der Spiegel ist schon sehr alt und wurde sogleich bei Errichtung der ersten Glashütten in Europa betrieben. Lange Zeit war Venedig ausschließlich im Besitz dieses Gewerbszweiges, der damals einen wichtigen Handelsartikel für den Staat abgab. Die Fabrik befand sich in Murano und lieferte nur geblasenes Spiegelglas, welches ganz auf dieselbe Weise hergestellt wurde, wie gegenwärtig das Walzenglas verfertigt wird. Das Belegen des Glases mit Zinnfolie ist bereits im 16. Jahrhundert zu Murano gebräuchlich gewesen. Schon im Jahre 1634 suchte man in Frankreich die Spiegelfabrikation einzuführen, wozu Eustache Grandmont ein Privilegium erhielt. Den Bemühungen Colbert's gelang es indessen erst, die Spiegelmanufactur nach Frankreich zu verpflanzen und eine Spiegelglashütte im Dorfe Tourlaville bei Cherbourg in der Normandie, wo Brennholz in Ueberfluß zu haben war, anzulegen. Die größten Spiegel, welche man damals zu machen verstand, waren ungefähr 3 Fuß hoch und selten frei von Wellen, Knötchen und Blasen. Es war deshalb epochemachend in der Geschichte der Spiegelfabrikation, als Abraham Thevart 1688 mit seinen Vorschlägen, Spiegel durch Gießen zu verfertigen, hervortrat. Die erste Gießerei wurde in St. Gobin, einem Schlosse in der Picardie angelegt. Um allen Streitigkeiten mit der älteren privilegirten Gesellschaft von Grandmont vorzubeugen, war dem Thevart ausdrücklich vorgeschrieben, nur Spiegel, welche wenigstens 60 Zoll hoch und 40 Zoll breit wären, zu verfertigen, dagegen sollte die alte Gesellschaft allein die kleineren Spiegel liefern, auch sich nie der von Thevart erfundenen Werkzeuge bedienen. Es blieben aber Uebergriffe auf beiden Seiten nicht aus, das Unternehmen beider Gesellschaften ging rückwärts, und obgleich 1695 unter der Direction von Franz Plastrier eine Verschmelzung beider Fabriken stattfand, wäre doch der Ruin unvermeidlich gewesen, wenn sich nicht im Jahre 1702 unter der Leitung von Anton von Agincourt in St. Gobin eine neue Gesellschaft gebildet hätte, welche durch kluge Sparsamkeit und verbesserte Einrichtung das Unternehmen so befestigte, daß es heutzutage noch besteht.

Später wurden noch zwei andere Spiegelgießereien errichtet zu Cirey und zu Montluçon. In England entstand 1771 die erste Spiegelgießerei zu Ravenhead bei St. Helens in Lancashire. Nach einer auf der dortigen Glashütte selbst vererbten Tradition soll das britische Blut eines alten Admirals und Mäcens der Glasmacherkunst durch abschlägigen Bescheid in St. Gobin, wo er als wißbegieriger Besucher erschien, dermaßen in Wallung gerathen sein, daß er zur Stelle schwur, ein St. Gobin in England zu gründen. Außer Ravenhead existiren noch mehrere große Spiegelgießereien in England, so die *british plate-glass-company* zu St. Helens, ferner eine andere zu Smethwick bei Birmingham.

In Belgien ist eine Spiegelglasfabrik zu St. Marie d'Oignies bei Charleroi, eine zweite zu Floreffe bei Namür; in Preußen ist, nachdem die frühere Spiegelfabrik zu Neustadt an der Dosse eingegangen, vor einigen Jahren eine große Fabrik auf Actien zu Stolberg bei Aachen gegründet worden [1]). Die badische Spiegelfabrik zu Waldhof bei Manheim ist ein Filial von St. Gobin. In Oesterreich besteht endlich seit 1701 eine k. k. Spiegelfabrik zu Neuhaus, in welcher Spiegelglas durch Gießen erzeugt wird.

Der Zollverein erhielt im Jahre 1853 aus Belgien und Frankreich 33,379 Ctr. gegossenes Spiegelglas, davon gingen nach

Bayern	23,197 Ctr.
Preußen	10,142 „

§. 235.

Geblasene Spiegel (glaces soufflées) [2]). Die Fabrikation des geblasenen Spiegelglases hat große Aehnlichkeit mit der Verfertigung des Tafelglases und ist auf vielen Hütten mit dieser verbunden. Die Materialien sind zum größten Theile dieselben, welche zum feinen weißen Glase angewendet werden; nur müssen sie von besonders reiner Beschaffenheit sein und bedürfen daher einer sorgfältigeren Vorbereitung und Reinigung. Folgender Satz, der auf böhmischen Spiegelglashütten Anwendung findet, sei beispielsweise angeführt:

---

[1]) Die Aachner Fabrik ist im Jahre 1857 von der Manheimer Gesellschaft übernommen worden.

[2]) Die Fabrikation der geblasenen Spiegel ist besonders in Nürnberg und Fürth heimisch. Beeg (Fürther Gewerbezeitung 1857 p. 67) berechnet, daß bei der Fürther Spiegelmanufactur allein 3115 Personen beschäftigt sind.

Kieselsand	100	Pfd.
Potasche	38	„
Kalk	21	„
Kochsalz	2	„
Salpeter	$1^1/_2$	„
Arsenige Säure	1	„
Braunstein	3	„

Das Blasen des Spiegelglases wird mit denselben Werkzeugen ausgeführt, wie das Blasen des Tafelglases. Die erhaltenen Glaswalzen werden endlich auch aufgesprengt, im Streckofen gestreckt und im Kühlofen abgekühlt. Das Gewicht der Glasmasse, die der Bläser mit der Pfeife aufnimmt, beträgt 45 Pfd., woraus eine Tafel von 50 Zoll Länge und 36 Zoll Breite bei 4—5 Linien Dicke erhalten wird. Die Umwandelung der Glastafeln in Spiegel durch die Belegung geschieht genau so wie bei den gegossenen Spiegeln.

§. 236.

Gegossene Spiegel (glaces coulées). Die dazu angewendete Glassorte ist ein aus den reinsten Materialien dargestelltes bleifreies Natron-Kalkglas. Das Kali-Kalkglas ist zwar dem mit Soda geschmolzenen bei weitem überlegen, sowol was Farblosigkeit, als Glanz betrifft; man würde aber die Vorzüge eines solchen Glases mit einem sehr hohen Preise bezahlen müssen. In St. Gobin wendet man folgenden Satz an:

Sehr weißen Sand	300	Th.
Wasserfreies kohlensaures Natron	100	„
An der Luft zerfallenen Kalk	43	„
Glasscherben	300	„

Die Glasscherben werden dem Satze erst nach der Frittung beigegeben unter Zusatz von 1 Proc. Natron, um das verflüchtigte Alkali zu ersetzen. In England, Belgien und Deutschland sind die Rohmaterialien des gegossenen Spiegelglases: Sand, Kalkstein, Soda oder Glaubersalz. Mayer und Brazier haben verschiedene Sorten von englischem Spiegelglas analysirt, welche abstammten: a) von der *british plate-glass-company* in St. Helens, b) von der *London Thames plate-glass-company* in Blackwall, c) von der *London and Manchester plate-glass-company*; es fanden sich in 100 Theilen:

Specifisches Gewicht	a. 2,319	b. 2,242	c. 2,408
Kieselerde	77,36	78,68	77,91
Kali	3,01	1,35	1,72
Natron	13,06	11,63	12,36
Kalk	5,31	6,10	4,85
Mangan	—	—	Spur
Eisenoxyd	0,92	Spur	—
Thonerde	Spur	2,68	3,60
	99,66	100,44	100,44

Dumas fand 1830 bei der Analyse von französischem Spiegelglase:

Kieselerde	75,9 =	39,4 Sauerstoff	
Natron	17,5 =	4,4 „	
Thonerde	2,8 =	1,3 „	6,7 × 6 = 40,2
Kalk	3,8 =	1,0 „	

Ein anderes Spiegelglas, das weniger gefärbt war, als das vorige und Kali enthielt, zeigte folgende Zusammensetzung:

Kieselerde	73,85 =	38,4 Sauerstoff	
Thonerde	3,50 =	1,63 „	× 3 = 4,89
Kalk	5,60 =	1,56 „	
Natron	12,05 =	3,09 „	5,57 × 6 = 33,42
Kali	5,50 =	0,92 „	38,31

Die Zusammensetzung des Spiegelglases läßt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

französisches Glas: $CaO, 2\,SiO_3 + 4\,NaO, SiO_3$;

englisches Glas: $\left.\begin{matrix}2\,NaO\\CaO\end{matrix}\right\}, 8\,SiO_3$ oder $\left.\begin{matrix}2\,NaO\\CaO\end{matrix}\right\}, 9\,SiO_3$.

Folgende Beschreibung der gegossenen Spiegel gründet sich vorzugsweise auf die Einrichtung und das Verfahren, das man in St. Gobin und in Ravenhead[1]) anwendet.

Die Fabrikation zerfällt in

1. das Einschmelzen und Läutern,
2. das Gießen und Kühlen,

[1]) Knapp (1847), Die Spiegelgießerei in Ravenhead; Dingler's polytechnisches Journal CIV. p. 185.

3. das Schleifen zerfällt in *α*) das Rauhschleifen (dégrossir, *first grinding*),
β) das Feinschleifen (savonnage, *smoothing, second grinding*),
γ) das Poliren (poliment, *polishing*),
4. das Belegen (mettre au tain, étamage, *foliating, silvering*).

§. 237.

Das Einschmelzen und Läutern der Glasmasse. Die Schmelzhäfen und Läuterungswannen sind von sehr verschiedener Gestalt und Größe. Die erstern sind abgestutzte Kegel von kreisförmigem Querschnitte, oben in eine Kuppel oder Haube abgerundet, die von dem Scheitel bis zum Boden hinab 60 Zoll messen und ungefähr die Hälfte ihrer Höhe zum Durchmesser haben. Die Schmelzhäfen sind keine geschlossenen, deren Haube mittelst eines retortenhalsähnlichen, weiten, in die Arbeitsöffnung eingepaßten Fortsatzes die Glasmasse gegen die Flamme isolirt; die Flamme kann im Gegentheil durch mehrere Oeffnungen frei in den Hafen gelangen. Die Haube oder Kuppel, eine kugelartige, mit dem Hafen aus einem Stück bestehende Wölbung, hat nämlich drei große fensterartige Einschnitte an ihrer Basis, die in einem Bogen von 120° von einander abstehen. Die Läuterungswannen (p. 319 Fig. 77) sind weit kleiner und niedriger und bilden viereckige Kästen mit Falzen zum Eingriff der Tiegelzangen. Die Heizung erfordert eine Kohlensorte von sehr langer Flamme und in größeren Klumpen, demnach eine Stückkohle. In Ravenhead verbraucht man jährlich 358,000 Ctr. Steinkohle zu einem Werthe von etwa 88,000 fl., womit ungefähr 400,000 Quadratfuß Spiegelglas erzeugt werden.

Die Schmelzhäfen und die Läuterungswannen stehen nicht nebeneinander in demselben Ofen, sondern es sind für beide Zwecke verschiedene Oefen vorhanden. Die Wannen sind ganz offen und fassen genau die zu einem Spiegel erforderliche Glasmasse. Weil sie zum Zweck des Gießens zweimal täglich aus dem Ofen genommen werden müssen, so befindet sich unter dem Arbeitsloch des Ofens ein Aufbrechloch von dem Umfang der Wanne, das bis auf die Hüttensohle, also auch inwendig bis auf die Bank niedergeht.

Nachdem der Glassatz vollkommen geschmolzen ist, wozu 16—18 Stunden erforderlich sind, wird die Masse aus den Häfen in die Läuterungswannen geschöpft. Man bedient sich dazu großer kupferner Löffel, die an einem mindestens 12 Fuß langen Stiel befestigt sind und drei Mann zur Bedienung brauchen. Die Läuterungszeit beträgt etwa 6 Stunden, so daß man

in Ravenhead, wo ein doppeltes Schmelz-, Läuter- und Gießsystem befolgt wird, täglich zweimal, Morgens und Abends gießen kann. Während des Läuterns verschwinden die durch das Herausschöpfen in der Masse erzeugten Blasen und der Natronüberschuß verflüchtigt sich.

§. 238.

Das Gießen und Kühlen. Nachdem die Schmelzung und Läuterung vorüber ist, untersucht man, ob das Glas die erforderliche Beschaffenheit habe, um gegossen werden zu können. Zu diesem Behufe bringt man das Ende eines eisernen Stabes in den Tiegel und zieht die Probe; die herausgenommene Masse bildet durch ihr eignes Gewicht einen Faden, wobei sie die Gestalt einer Birne annimmt; hieraus läßt sich abnehmen, daß die Masse die zum Gießen erforderliche Zähflüssigkeit erlangt habe. Ist dies der Fall, so wird die Wanne mittelst Kranvorrichtungen aus dem Ofen gehoben und schwebend nach dem Gießtische befördert, welcher mit Rädern unterstützt, auf Eisenbahnschienen läuft, welche parallel mit den Beschickungsöffnungen der Kühl- oder Temperöfen gelagert sind. Die Form, auf welcher die Glastafeln gegossen werden, ist eine massive Metallplatte (Fig. 91). In den französischen Spiegelgießereien sind die Platten aus einem Stücke von Kupfer oder Bronze, völlig eben und polirt, 12 Fuß lang, $7^1/_2$ Fuß

Fig. 91.



breit, 4—6 Zoll dick, damit sie sich durch die Hitze nicht werfen (in St. Gobin hat man eine solche Tafel, welche 50—55,000 Pfd. wiegt und 100,000 Franken gekostet hat). In England ist die Gießplatte von Gußeisen, 8 Zoll stark, auf der Hobelmaschine geebnet und groß genug, daß man Spiegelplatten von 15 Fuß Länge und gegen 8 Fuß Breite darauf gießen kann. Da

die Glasmasse auf die Platte ausgegossen und auf derselben durch eine starke und schwere, ebenfalls bronzene oder gußeiserne Walze gestreckt wird, so würde sie, wenn die Platte kalt wäre, erstarren und sich dieser Behandlung nicht unterziehen lassen. Es ist daher erforderlich, die Platte zu erwärmen, was entweder durch Kohlenbecken mit glühenden Koks oder durch Schüren derselben auf einem unter der Platte angebrachten Rost geschieht. Die Gießplatte steht gewöhnlich $2^1/_2$ Fuß höher als die Hüttensohle. Die Dicke des Spiegels wird durch kupferne Leisten oder Stäbe bestimmt, welche so lang als die Tafel sind. Ihre Dicke beträgt wenigstens 8 Millimeter und nimmt mit dem Umfang des Spiegels zu. Diese Leisten werden unmittelbar vor dem Gießen auf die Tafel gelegt und weiter oder enger gestellt, je nachdem ein größerer oder kleinerer Spiegel gegossen werden soll.

Die zur Ausbreitung der Glasmasse auf der Platte dienende Walze ist von Bronze oder Gußeisen, hohl oder massiv, genau abgedreht und hat ein Gewicht von 5—6 Ctr. So lange sie nicht in Thätigkeit ist, ruht sie auf einem besondern Gestell von gleicher Höhe mit der Platte und wird gegen diese angedrückt. Der zum Handhaben der glühenden Wanne erforderliche Kranich ist auf Rollen beweglich und läßt sich vor jedem einzelnen Kühlofen an der geeigneten Stelle mittelst in die Mauer eingelassener Ringe und Haken befestigen. Zur Bedienung der Gießplatte, der Wanne und des Kranichs, mit einem Wort, zu einem Guß, gehören 15 Mann. Die Operation zerfällt in

a) das Ausfahren der Wanne und Hinfahren zum Gießtisch;
b) das Reinigen der Platte und der Wanne;
c) den eigentlichen Guß und das Einbringen in den Kühlofen.

Nachdem die Vorstellthür des Schmelzofens hinweggenommen, wird die Wanne, welche auf der Bank ziemlich fest angefrittet ist, mit Zangen losgebrochen und gelüftet, während ein Arbeiter eine große Wagenschaufel darunter schiebt. Die auf der Schaufel freistehende, weißglühende Wanne wird schnell nach dem Gießtisch gefahren, wo alles zu ihrem Empfang und zunächst zu ihrer Reinigung bereit ist. Hier wird die Platte nochmals abgefegt, die Glasmasse in der Wanne abgerahmt, letztere ringsum abgeputzt und nach einigen Pendelschwingungen umgekippt und der schon ziemlich dickflüssige Inhalt dicht vor die Walze entleert, welche sich in demselben Augenblick in Bewegung setzt. Ehe das Glas erkaltet, wird die zuletzt gebildete Kante der Glastafel über ein als Lineal aufgelegtes Stück Quadrateisen $1^1/_2$—2 Zoll hoch aufgebogen. Dieser aufgebogene Rand (Randleiste, rebord, tête) dient als Stützpunkt für ein Eisen, durch welches die unterdessen erstarrte Glastafel in den Kühlofen geschoben wird. Da der Gieß-

tisch unmittelbar vor dem Guß vor das Mundloch des betreffenden Kühlofens gefahren worden war, so stößt die Glasplatte dicht an und bildet eine Art Fortsetzung der mit feinem Sand bestreuten Ofensohle; die fertige Glasplatte kann demnach bequem und ohne daß ein Verbiegen zu befürchten wäre, in den Ofen geschoben werden. Unterdessen zieht man eine andere Wanne aus dem Schmelzofen, die in dem Augenblicke bei dem Gießtische ankommt, wo die erste Glasplatte in den Kühlofen gebracht wird. Jeder Kühlofen hat zwei Feuerungen und faßt drei Glastafeln; er muß genau bis auf die Temperatur der eben gegossenen Platte vorgeheizt sein. Sobald die drei Platten in dem Ofen sich befinden, verstopft man sorgfältig alle Oeffnungen und überläßt das Glas einige Tage lang der freiwilligen Abkühlung. Durch den Druck, den man beim Einbringen der noch nicht völlig erstarrten Glasplatte in den Kühlofen anwendete, erzeugen sich auf der Oberfläche Blasen und sonstige Fehler, die dann beseitigt werden.

Die erkaltete Glasplatte kommt aus dem Kühlofen in das Beschneidezimmer auf einen mit schwarzem Tuch beschlagenen Tisch, auf welchem sofort mit Lineal und Diamant die unregelmäßigen Ränder abgenommen werden und zwar in einer Breite, welche von dem jedesmaligen Zustande des Glases abhängig ist und bis mehrere Zoll betragen kann. Die Glasplatte wird so gerückt, daß die mit dem Diamant vorgerissene Linie genau über die Tischkante zu liegen kommt; dadurch kann der Rand mit der Zange gefaßt und abgebrochen werden. Die Risse und Sprünge an der Oberfläche, die Bläschen und die eingeschlossenen Sandkörner werden mit Röthel oder Kreide bezeichnet und darnach nach Maßgabe der Reinheit der Fläche, Tafeln von der sich ergebenden Größe geschnitten.

Warren hat in neuerer Zeit (1857) vorgeschlagen, die geschmolzene Glasmasse aus dem Schmelzhafen nicht erst in die Läuterwanne, sondern sofort durch eine unten im Schmelzhafen befindliche Oeffnung, welche während des Schmelzprocesses mit einem Thonpfropfen verschlossen ist, mit Hilfe von Vorlagen sofort auf die Gießplatte laufen zu lassen. Es wird das Glas auf diese Weise nicht nur heißer und flüssiger gegossen, sondern es wird auch an Fabrikationskosten erspart.

§. 239.

Das Schleifen. Die beschnittenen Glastafeln sind zwar auf der unteren Seite, welche beim Ausgießen und Plätten die Metallplatte berührt hatte, ziemlich eben und glatt, insbesondere, wenn der Tisch sorgfältig polirt war; die obere mit der Walze behandelte Seite zeigt dagegen immer Wellen, weshalb die Tafeln an beiden Seiten geschliffen und polirt werden müssen.

Obgleich man das Schleifen mit Sandsteinplatten verrichten könnte, so zieht man doch vor, um schneller und wohlfeiler dazu zu kommen, andere Glasplatten von der nämlichen Art wie die abzuschleifende anzuwenden; da beide sich gleichmäßig abnutzen, so werden sie auch beide zugleich abgerichtet. Damit diese Abnutzung stattfinden könne, bringt man zwischen die Glasplatten Quarzsand oder Smirgel. Je gröber das Schleifmaterial ist, desto stärker greift es das Glas an, desto gröbere Stücke reißt es von demselben los. Dadurch, daß man Sand und Smirgel von verschiedener Feinheit verwendet und mit dem gröbsten beginnt, ist man im Stande, dem Glase die erforderliche Glätte zu ertheilen.

Zum Schleifen (Rauhschleifen) kittet man die untere Glastafel (das **Bodenglas**) in Gyps auf eine hölzerne oder steinerne Platte (Schleifbank); die andere kleinere (das Oberglas) aber kittet man an einen mit Gewichten beschwerten Kasten. Letztere wird so auf erstere gelegt, daß die Flächen der Glasplatten sich berühren; man streut etwas geschlemmten Sand zwischen beide Flächen, tröpfelt Wasser auf und läßt die obere sich schleifend über der unteren in allen Richtungen durch Maschinenkraft hin- und herbewegen. Wenn der Schliff bis auf die tiefsten Stellen angegriffen hat und folglich die Oberfläche wenigstens im Rauhen zur Ebene geworden ist, muß die Glastafel zur Bearbeitung der zweiten Fläche umgedreht werden.

Der Zweck des Klarschleifens oder Doucirens, der Oberfläche diejenige höchste Feinheit des Korns zu geben, ohne welche die Politur unmöglich wäre, erfordert so sorgfältige Verwendung der Kraft, daß man diese Operation zweckmäßig durch Handarbeit ausführen läßt. Das Korn der Oberfläche kann, ohne den Parallelismus und die Ebenheiten zu verderben, nur dadurch vom Gröbsten zum Feinsten übergeführt werden, daß man das Schleifmaterial, den Smirgel (Bd. I. p. 389) eine große Anzahl von Abstufungen der Feinheit durchlaufen läßt.

Zum Poliren der klargeschliffenen Glastafeln wird wieder Maschinenkraft angewendet; es werden dabei sowol die Spiegeltafeln als auch die Reibapparate bewegt und zwar in Richtungen, die aufeinander senkrecht sind. Durch die Betriebswelle wird der auf Rollen gehende Polirtisch, worauf die klargeschliffene Tafel aufgegypst liegt, langsam im Abstand von einigen Fußen in gerader Linie hin- und herbewegt. Nur dadurch ist es möglich, daß alle Theile der Platte ihrer Länge nach getroffen werden. Den Reibapparaten ist eine ähnliche hin- und hergehende Bewegung in die Breite ertheilt worden; er besteht aus einem schmalen Trog, so lang als die Polirbank breit ist, der zur Aufnahme der den Druck regulirenden Gewichte

bestimmt ist. An der untern Fläche des Troges befinden sich Reibekissen von gepolstertem Leder, die um ihren Befestigungs- und Mittelpunkt drehbar sind. Man polirt mit Colcothar (englisch Roth Bd. I. p. 390) und etwas Wasser.

Durch das Schleifen büßen die Glastafeln durchschnittlich die Hälfte ihrer Dicke, folglich auch die Hälfte ihres Gewichtes ein. Wenn eine Spiegelglasfabrik jährlich 400,000 Quadratfuß Glastafeln erzeugt, die ungefähr 16,000 Ctr. wiegen, so gehen davon 8000 Ctr. mit mindestens 1300 Centner Natron, entsprechend 2700 Ctr. calcinirter Soda und einem Geldwerthe von 13,000 fl., verloren. Durch das Zugutemachen dieser Glasmasse von 8000 Ctr., die mit allen Unkosten des Schmelzens, Gießens und Schleifens behaftet ist, ließe sich ohne Zweifel der Preis der Spiegel in einem Grade erniedrigen, der den Absatz beträchtlich erweitern und auf den Vertrieb überhaupt von dem entschiedensten Einfluß sein würde. Trotzdem sieht man meist dieses werthvolle Material mit dem Schleifschlamme wegfließen.

§. 240.

Nach dem Poliren werden diejenigen Glastafeln, die zu Spiegeln bestimmt sind, mit Beleg, d. h. mit einem Zinnamalgam versehen, damit die Lichtstrahlen, welche zwar schon von der vorderen glatten Fläche des Glases zum Theil zurückgeworfen werden, eine möglichst vollständige Reflexion erleiden. Das in der Spiegelbelegung angewendete Quecksilber muß in dem Zustand der größten Reinheit sein; vor dem Gebrauch wird es durch alaungares Schafleder gedrückt, um es so von Staub und anderen Unreinigkeiten zu befreien. Das Zinn wird in Gestalt von Zinnfolie (Bd. I. p. 306) verwendet; sie muß aus dem feinsten Zinn geschlagen sein und ihre Farbe der des polirten Silbers nahe kommen; sie muß durchaus ganz sein, d. h. gegen das Licht gehalten, dürfen nirgends Löcherchen oder Risse wahrgenommen werden. Die Folien müssen nach Verhältniß, als sie zu großen oder kleinen Spiegelbelegungen gebraucht werden sollen, verhältnißmäßig dicker oder dünner sein. Die Oberfläche der Folie darf ferner nicht angelaufen sein, da das Quecksilber oxydirtes Zinn sehr schwer amalgamirt.

Die Arbeit des Belegens ist an sich einfach, erfordert aber viel Vorsicht, Uebung und Reinlichkeit. Der Beleger legt die zu belegende Glastafel auf den mit Tuch beschlagenen Putztisch und nimmt mit einem Flanelllappen und Holzasche, die von Sand und Kohle frei sein muß, allen Schmutz und alles Fett hinweg. Hierauf wird die Tafel mit einem leinenen Lappen

abgewischt, auf die andere Seite gekehrt und diese auf die nämliche Weise gereinigt; die zu belegende Seite bleibt nach oben gekehrt auf dem Putztische liegen, während der Beleger den Belegstein vorrichtet. Er entrollt eine Folie, schneidet sie so zu, daß sie über jeder Seite des Glases einen halben Zoll vorsteht, überfährt sie mit einer Bürste nach allen Richtungen, sodaß keine Falte wahrzunehmen ist und die Folie vollkommen auf dem Belegstein aufliegt. Darauf gießt er ein wenig Quecksilber darüber und reibt dasselbe mit einem Tuchbäuschchen über die ganze Folienfläche, wovon diese wie polirt ist (das Anträuken). Man stellt den Belegstein vollkommen horizontal, gießt auf die Folie so viel Quecksilber, als sie durch Adhäsion tragen kann, ohne daß das Quecksilber über den Rand fließt. Dazu gehören bei einer Glastafel von 30 — 40 Quadratfuß 150 — 200 Pfd. Quecksilber, welche eine Schicht von einigen Linien bilden. Die Glastafel wird nunmehr, nachdem die trübe Haut des Metalls vom vordern Rand entfernt worden, mit der einen Längenkante zwischen der Oberfläche des Quecksilbers und der Folie über einem Stück ausgespannten Zeug vorgeschoben, welches die letzten Staubtheilchen abwischt. Man rückt so langsam vor, indem man die Kante stets untergetaucht hält. Die Unreinheit der Quecksilberfläche ist auf diese Weise unschädlich gemacht. Mit dem Aufschieben schwimmt die Glasplatte auf dem überschüssigen Quecksilber, welches abgepreßt werden muß. Ist die Glasplatte durch Gewichte belastet, so giebt man dem Belegstein eine ganz geringe Neigung. So bleibt die Glastafel ruhig wenigstens 24 Stunden liegen, damit die Belegung einige Festigkeit bekommt (sie trocknet). Nunmehr wird das Glas von dem Belegstein abgenommen und auf das Ablauf- oder Trockengerüst getragen; hier wieder auf Latten gelegt, mit der belegten Seite nach oben; ferner giebt man der Platte eine Neigung, die etwas größer ist als jene, welche sie auf dem Steine hatte. Die Neigung wird immer mehr und mehr vergrößert, bis sie endlich in eine fast senkrechte Lage kommt. In dieser Lage bleiben die Gläser wenigstens 14 Tage bis 3 Wochen stehen. 50 Quadratdecimeter Spiegelglas erfordern 2,023 Grm. Amalgam.

Das in dem Trockengerüste und auf dem Belegstein abgelaufene Quecksilber enthält Zinn und andere Unreinigkeiten; es wird in einen ledernen Beutel gebracht und ausgepreßt. Der in dem Beutel befindliche Rückstand wird nebst dem Zinnamalgam, welches durch das Abschaben derjenigen Gläser, welche neu belegt werden sollen, erhalten wurde, der Destillation in eisernen oder thönernen Retorten unterworfen, wobei Quecksilber übergeht, das Zinn aber in der Retorte zurückbleibt.

§. 241.

In neuerer Zeit hat man vielfach versucht, anstatt der Belegung der Spiegel mit Zinnamalgam eine Versilberung der Glastafeln anzuwenden.

Das von Drayton im Jahre 1844 vorgeschlagene Verfahren ist das folgende: Man löst

32 Grm. salpetersaures Silberoxyd in
64 „ Wasser und
16 „ flüssigem Ammoniak

und setzt zu der filtrirten Lösung

108 Grm. Weingeist von 0,842 spec. Gew. und
20 — 30 Tropfen Cassiaöl.

Nachdem das zu versilbernde Glas horizontal gelegt worden ist, bringt man auf allen Seiten eine Einfassung von Glaserkitt an, so daß die Flüssigkeit $^1/_8$ — $^1/_4$ Zoll hoch auf der zu versilbernden Glasfläche stehen bleiben kann. Nachdem diese versilbernde Flüssigkeit (Nr. I.) auf das gereinigte und polirte Glas gegossen worden ist, läßt man 6 — 12 Tropfen der reducirenden Flüssigkeit (Nr. II.), aus

1 Volumen Nelkenöl und
3 „ Weingeist

bestehend, auf verschiedenen Stellen in die Flüssigkeit auf dem Glase fallen. Je mehr Nelkenöl man anwendet, desto schneller scheidet sich das Silber ab; die Fällung oder Ablagerung soll jedoch beiläufig zwei Stunden erheischen, was ein Arbeiter nach einiger Uebung leicht in seine Gewalt bekommt. Die zum Theil entsilberte Flüssigkeit läßt sich nach dem Filtriren wieder zum Versilbern verwenden. Für jeden Quadratfuß Glas braucht man etwa 9 Decigramme salpetersaures Silberoxyd.

Da bei dieser Art der Belegung kein Druck angewendet wird und man folglich das Zerbrechen von Glasplatten nicht zu fürchten hat, da die Operation überall vorgenommen werden kann, die sonst erforderlichen Belegtische mit den Belegsteinen wegfallen, da die Operation sehr schnell, nämlich in einer halben Stunde beendigt ist, und da, nachdem sie beendigt ist, kein Unfall mehr vorkommen kann, während das gewöhnliche Amalgam anläuft oder krystallisirt, endlich die neue Belegung ungleich glänzender ist, so würde sie wahrscheinlich schon die Quecksilberbelegung verdrängt haben, wenn es nicht äußerst schwierig wäre, nach der Methode von Drayton größere Flächen frei von Flecken herzustellen. Es hat sich vielfach gezeigt, daß die versilberten Glastafeln sich mit kleinen bräunlichrothen Flecken besprenkeln, was daher zu rühren scheint, daß das metallische Silber bei seiner Ablage-

rung auf der Glasfläche kleine Antheile einer harzigen Substanz mit sich reißt, welche wahrscheinlich durch Oxydation des Oeles entstanden ist. Diese harzige Substanz, welche sich zwischen dem Glas und dem Silber befindet, wirkt mit der Zeit auf die metallische Fläche und bringt die erwähnten Flecken hervor.

Die Theorie der Glasversilberung ist sehr einfach. v. Liebig zeigte bekanntlich vor längerer Zeit, daß das Aldehyd (C_4 H_4 O_2) aus Silberlösungen das Silber metallisch und cohärent niederschlage und dadurch in Essigsäure (C_4 H_4 O_4) übergehe. Viele ätherische Oele sind nur Gemenge von eigenthümlichen Aldehyden mit Kohlenwasserstoffen, die sich gegen Silberlösungen genau so wie das gewöhnliche Aldehyd verhalten. Ein solches Oel ist das Nelkenöl, das Römischkümmelöl, das Rautenöl. Letzteres möchte überhaupt zur Spiegelversilberung anzuempfehlen sein. Man erhält mit dem Rautenöl (Caprinsäurealdehyd C_{20} H_{20} O_2, das bei der Reduction der Silberflüssigkeit in Caprinsäure C_{20} H_{20} O_4 übergeht) vollkommen fleckenlose Spiegel, wenn man das Oel vorher reinigt und von dem Kohlenwasserstoffe trennt. Zu diesem Zwecke schüttelt man das Oel mit einer concentrirten wässerigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, es scheidet sich sofort alles Aldehyd als zweifach-schwefligsaures Rautenöl-Natron ab, aus dem durch Auflösen in Wasser und Versetzen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure alles Rautenöl frei von jeder verharzbaren Substanz abgeschieden werden kann. Man löst dieses Rautenöl in weingeistiger Ammoniakflüssigkeit und verwendet sie zur Reduction der Silberlösung. Auch Sassafrasöl reducirt sehr gut.

§. 242.

Zur Darstellung fehlerfreier optischer Spiegel wendet v. Liebig [1]) eine ammoniakalische, mit Aetzkali oder Aetznatron versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche mit wässeriger Milchzuckerlösung versetzt ist, an. Man fertigt eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche in 200 Kubikcentimetern Wasser 10 Grm. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd enthält, setzt dazu nicht mehr Ammoniak, als für eine klare Lösung nöthig ist und hernach 450 Kubikcentimeter einer Natronlauge von 1,035 spec. Gew. Den hierbei entstehenden Niederschlag löst man durch Zusatz von Ammoniak wieder auf, bringt das Volumen der Mischung auf 1450 Kubikcentimeter, fügt so viel von verdünnter Silberlösung hinzu, daß ein bleibender grauer Niederschlag entsteht und verdünnt zuletzt mit Wasser

[1]) v. Liebig (1856), Annal. d. Chem. u. Pharm. XCVIII. p. 132.

bis auf 1500 Kubikcentimeter. Diese Flüssigkeit mischt man kurz vor ihrer Anwendung mit $1/_6$ — $1/_8$ ihres Volumens Milchzuckerlösung, welche auf 10 Gewichtstheile Wasser 1 Th. Milchzucker enthält. Die zu versilbernde Glasplatte wird in dem mit der Versilberungsflüssigkeit gefüllten Gefäß in der Art schwebend befestigt, daß die Oberfläche des Glases die Flüssigkeit vollständig berührt und die Entfernung derselben vom Boden des Gefäßes etwa reichlich $1/_2$ Zoll beträgt. Die Reduction beginnt sofort, anfangs erscheint die Glastafel schwarz und wird bald darauf spiegelnd. Die Bestimmung der an einer Glasplatte niedergeschlagenen Silberschicht ergab 0,0049 Grm. auf 226 Quadratcentimeter, es erfordert also 1 Quadratmeter 2,210 Grm. Silber. Die versilberte Platte wird mit warmem destillirten Wasser gewaschen und an einem warmen Orte getrocknet. Einmal trocken, haftet die Belegung so fest, daß sie sich nur schwer abreiben, ja sogar mit feinem Polirroth und Sammet gut poliren läßt. Es ist zweckmäßig, den fertigen Silberspiegel vor seiner Fassung mit einem schwachen farblosen Firniß zu überziehen.

Löwe [1]) wendet zur Spiegelversilberung salpetersaures Silberoxyd, Krümelzucker und Kali, Petitjean [2]) Silberoxyd, Ammoniak und Weinsäure an.

§. 243.

Der Werth der Spiegel wird durch ihre Größe, die Dicke des Glases, ob sie gegossen oder geblasen sind, durch die Reinheit der Glasfläche und die Belegung bestimmt. Die kleinen Spiegel, welche 6 — 10 Zoll hoch und bis 8 Zoll breit sind, nennt man Judenmaßspiegel, mit 16 Zoll Höhe und 10 Zoll Breite Bandel. Um die Dimensionen der Spiegel zu bestimmen, addirt man gewöhnlich die Höhe zur Breite; die Summe giebt die Größe. Die geblasenen Spiegel hat man selten von bedeutender Größe, doch macht man sie bis zu 56 Zoll Additionsmaß (36 Zoll Höhe und 20 Zoll Breite), in andern Fabriken bis 86 Zoll Additionsmaß [3]). Man unterscheidet ferner die Tafeln nach dem Formate in folgende Gattungen:

---

[1]) Löwe (1856), Dingl. polytechn. Journ. CXL. p. 204.

[2]) Petitjean (1856), Dingl. polytechn. Journ. CXLI. p. 438.

[3]) Zur Londoner Ausstellung hatte eine Spiegelglasfabrik aus Böhmen einen geblasenen Spiegel von 88 Zoll Länge und 43 Zoll Breite eingeschickt. Mit einem großen Aufwande von Zeit und Arbeitskräften wurde eine Spiegelfläche dargestellt, die eben so gut, nur leichter und wohlfeiler durch den Guß zu erhalten gewesen wäre.

a) Quadrate oder Butte (□ □) von gleicher Länge und Breite,
b) Gevierte (▭), etwas länger als breit,
c) Ordinäre (○), $1^1/_2 - 1^1/_3$ mal so lang als breit,
d) Hohe (△), $1^1/_2$ mal so lang als breit,
e) Lange, ungefähr $1^3/_4$ mal so lang als breit.

Der Preis der Spiegelgläser wächst mit ihrer Größe; die bei andern Gegenständen gebräuchliche Berechnungsart, nach welcher man zuerst z. B. von einem Quadratfuß Spiegelglas den Fabrikationspreis auf das Genaueste ausmittelt und diesen dann bei der Berechnung des Preises der Fläche zu Grunde legt, ist hier nicht anwendbar, da die aus der Beschreibung der Fabrikation hervortretenden Umstände ein in einem höhern Verhältniß als das Wachsen des Quadratinhaltes mit sich bringt, wachsendes Steigen der Preise erforderlich machen. Folgendes Beispiel zeigt dies deutlich:

I.	10	Zoll hoch	10	Zoll breit kostet	1 fl.	21 kr.	demnach 1 Quadratfuß	1 fl.	56 kr.
	20	„ „	10	„ „ „	3 „	55 „	„ „	2 „	50 „
	30	„ „	10	„ „ „	8 „	48 „	„ „	4 „	13 „
	40	„ „	10	„ „ „	15 „	46 „	„ „	5 „	40 „
	50	„ „	10	„ „ „	25 „	3 „	„ „	7 „	13 „
	60	„ „	10	„ „ „	37 „	7 „	„ „	8 „	54 „
	70	„ „	10	„ „ „	57 „	3 „	„ „	11 „	44 „
	80	„ „	10	„ „ „	81 „	50 „	„ „	14 „	23 „
	90	„ „	10	„ „ „	110 „	53 „	„ „	17 „	44 „
	100	„ „	10	„ „ „	143 „	51 „	„ „	20 „	42 „
II.	100	Zoll hoch	10	Zoll breit kostet	143 fl.	51 kr.	demnach 1 Quadratfuß	20 fl.	42 kr.
	100	„ „	20	„ „ „	328 „	4 „	„ „	23 „	36 „
	100	„ „	30	„ „ „	553 „	35 „	„ „	26 „	50 „
	100	„ „	40	„ „ „	819 „	51 „	„ „	29 „	29 „
	100	„ „	50	„ „ „	1229 „	45 „	„ „	35 „	5 „
	100	„ „	60	„ „ „	1844 „	59 „	„ „	44 „	15 „

§. 244.

B. Hohlglas.

Die Hohlglasfabrikation beschäftigt sich mit der Fabrikation aller Arten hohler Gefäße zum Aufbewahren von Flüssigkeiten. Es scheint, daß die erste Anwendung, welche man von dem Glase gemacht hat, zu Hohlglas gewesen, daß die Hohlglasfabrikation folglich fast so alt sei als die Erfindung des Glases selbst. Die Venetianer sind wahrscheinlich die ersten in Europa, so wie die Böhmen und Bayern in Deutschland, welche diesen Zweig der Glasfabrikation mit Erfolg betrieben haben. Die Masse des böhmischen Glases war lange Zeit hindurch die schönste, die existirte; die günstigen ört-

lichen Verhältnisse — Wohlfeilheit des Holzes und des Arbeitslohnes — gestatteten einen so geringen Preis des Hohlglases, daß alle übrigen Nationen, die sich mit der Glasfabrikation abgaben, wenn sie nicht hohen Eingangszoll und ein Prohibitivsystem zu Hülfe nahmen, nicht Concurrenz mit den böhmischen Fabrikaten zu halten vermochten. Ungefähr seit dem Jahre 1750 legten sich auch die Engländer auf die Fabrikation von Hohlglas und lieferten, da sie in Folge der bei ihnen nur möglichen Steinkohlenfeuerung kein schwer schmelzbares Kali-Kreideglas darstellen konnten und sich als Flußmittel besonders des Bleioxydes bedienten, ein Glas, das an Klarheit und Reinheit mit dem böhmischen concurriren konnte, dasselbe aber bezüglich des Glanzes, des Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögens weit übertraf. Ihnen folgten die Franzosen, die in einer Fabrik zu Creusot im Burgund Hohlglas lieferten, das hinsichtlich der Masse an die Seite des englischen gestellt werden konnte, letzteres aber in Bezug auf das Aesthetische, auf die Schönheit der Form, weit übertraf. Unter derartigen Auspicien durften auch die Böhmen nicht zurückbleiben, wenn sie die Hohlglasindustrie sich nicht größtentheils entrissen sehen wollten, besaß doch ihr Glas Vorzüge, deren sich die fremden Glassorten nicht rühmen konnten. Größere Härte, dauernde Politur, geringeres specifisches Gewicht und vollendete, dem Bergkrystall gleichkommende Reinheit, das sind die Resultate der Beibehaltung der Kreide an der Stelle des in Frankreich und England üblichen Bleioxydes. Das Bleiglas empfiehlt sich wol dem Auge des Beschauers durch größern Glanz und Strahlenbrechung und den starken metallischen Klang, aber bei längerem Gebrauche wird es trübe und dunkel, während das böhmische Glas noch nach vielen Jahren immer gleich hell und klar sich erhält. Wenn nun auch außerdem die böhmischen Hohlglaswaaren in Ansehung ihres Preises immer noch einen bedeutenden Vorsprung vor den Engländern, Franzosen und Belgiern haben, wenn auch die Güte ihres Glases, wie die Weltausstellungen zu London und Paris gezeigt haben, immer noch die alte ist, so drohen Böhmen und Bayern in dem eleganten Geschmack, welcher der französischen Industrie überhaupt eigenthümlich ist, in der wechselseitigen Unterstützung der französischen Glas- und Bronzewaarenindustrie mächtige Gefahren. Billiger Brennstoff bildet die Lebensfrage für die böhmische und die ihr nahe verwandte bayerische Glasindustrie. Die meisten Glashütten jener Länder wurden ursprünglich in Waldgegenden angelegt, wo der Holzpreis 6—15 Kreuzer für die Holzklafter, demnach so niedrig war, daß er bei den Erzeugungskosten fast unbeachtet gelassen wurde. Das Verhältniß hat sich indessen geändert; gegenwärtig mag der Holzpreis im Durchschnitte 4—7 Gulden betragen. Da voraussichtlich die Holzpreise sich noch beträchtlich steigern werden, so ist an eine erfolgreiche Concurrenz

erst dann zu denken, wenn die Glashütten entweder in die Nähe der Kohlenwerke verlegt werden oder die Communicationsmittel eine so große Ausdehnung und Vervollkommnung erfahren, daß der Kohlentransport auch nach den abgelegenen Glashütten möglich wird.

§. 245.

Die Hohlglasfabrikation verarbeitet entweder gemeines grünes Glas (Buttelglas), das von hellerer oder dunklerer Farbe und mehr oder weniger rein ist, oder feines weißes Glas oder endlich Krystallglas. Aus gemeinem grünen Glase werden außer Medicingläsern, Retorten und Kolben und Bouteillen dargestellt. Da jedoch die Bouteillen zu den gesuchtesten Glasgegenständen gehören, da sich ferner hierzu eine dunkle, in dickeren Schichten fast undurchsichtige Glasart eignet, so wird die Bouteillenfabrikation häufig ganz allein und besonders betrieben. Die Verarbeitung von feinem weißen Glas liefert alle Arten von Trinkgläsern, Wasserflaschen, so wie Teller, Schalen, Vasen, Kronleuchter u. s. w. Aus Krystallglas werden dieselben Gegenstände wie aus dem weißen Glas hergestellt, nur in einem höhern Grade der Vollkommenheit.

Der Glassatz für ordinäres Bouteillenglas besteht aus Sand, Potasche oder Soda, Seifensiederasche, Holzasche, Glaubersalz, Kochsalz, dem Rückstand aus Leuchtgasfabriken, Kalk, Lehm, Schlacken, Basalt und andern feldspathhaltigen Mineralien. Zu Medicinglas nimmt man die eisenfreieren Materialien, die noch reineren zum weißen Hohlglase. Wenn nun auch für die Herstellung des Bouteillenglases keine so sorgfältige Auswahl der Materialien wie bei den feineren Glassorten erforderlich ist, so müssen diese doch wegen des nöthigen Widerstandes gegen den Druck bei moussirenden Flüssigkeiten und gegen den Angriff von Säuren passend ausgewählt, sehr gut geschmolzen, das Glas selbst mit Aufmerksamkeit verarbeitet und abgekühlt werden.

Bei der chemischen Untersuchung verschiedener Bouteillengläser haben sich folgende Verhältnisse ergeben:

Bouteillengläser für moussirende Weine von

	Trelon.	Follembray.	Vaurrot.	Monplaisir.	Bechlbach.	Sulzbach.
Kieselerde	62,21	61,35	64,75	66,04	62,57	63,34
Kalk	22,93	24,66	25,76	22,88	23,42	21,34
Eisenoxydul	6,10	5,51	2,81	2,78	2,81	4,42
Thonerde	1,16	3,67	0,63	2,65	3,34	4,72
Kali	1,91	2,04	2,39	2,82	2,72	2,01
Natron	5,69	2,80	3,66	2,83	4,86	4,17
Manganoxydul	—	—	—	—	0,28	—

Von diesen Gläsern sind die von Bechlbach bei Holzfeuerung, die übrigen bei Steinkohlenfeuerung erzeugt.

Jähkel empfiehlt zu Champagnerflaschen folgenden Satz:

100 Th. Feldspath,
10 „ Kalk,
$7^1/_2$ „ Kochsalz,
63 „ Eisenschlacken.

Zu gemeinem grünen Bouteillenglas nimmt man

72 Th. Sand,
26 „ gebrannten Kalk,
150—200 „ ausgelaugte Holzasche.

Zu dunkelgrünem Bouteillenglas

20 Th. Glaubersalz,
18 „ Seifensiederfluß,
1 preuß. Scheffel ausgelaugte Holzasche,
39 Th. Herdglas,
179 „ Glasbrocken,
45 „ Basalt.

Zu Medicingläsern

100 Th. nassen Sand,
30—35 „ Potasche,
17 „ Kalk,
110—120 „ Asche,
$^1/_4$—$^1/_2$ „ Braunstein,
Glasbrocken in beliebiger Menge.

Zu feinem weißen Glas

100 Th. Sand,
65 „ calcinirte Potasche,
6 „ zerfall. Kalk,
100 „ weiße Glasbrocken,
$^1/_2$ „ Braunstein.

Zu böhmischem (bleifreien) Krystallglas

100 Th. Sand,
30 „ Potasche,
18 „ Kalk.

Bei der Analyse verschiedener Sorten von Hohlglas fanden sich folgende Resultate:

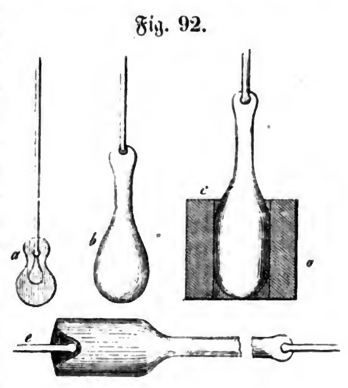
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kieselerde	53,55	45,6	59,6	69,4	71,6	76
Thonerde	6,01	14,0	6,8	9,6	2,2	1
Eisenoxyd	5,74	6,2	4,4	—	3,9	—
Kalk	29,22	28,1	18,0	9,2	10,0	8
Kali	5,48	6,1	3,2	11,8	11,0	15
Magnesia	—	—	7,0	—	2,3	—

I. Glas von Sèvres, schwer zum Entglasen zu bringen; II. französisches Bouteillenglas, sehr zum Entglasen geneigt; III. Bouteillenglas von Epinac; IV. böhmisches Schleifglas; V. Krystallglasbecher aus Neufeld in Böhmen; VI. Mittelzahlen der Analysen von gewöhnlichem böhmischen Glase.

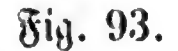
§. 246.

Die Einzelnheiten der Herstellung der verschiedenen Hohlglasgegenstände sind, nach der Verschiedenheit der Formen, die aus dem zähflüssigen Glase verfertigt werden sollen, höchst mannichfaltig und können hier nur in einzelnen Beispielen angegeben werden. Das Verfertigen der Weinflaschen oder grünen Bouteillen geschieht auf folgende Weise: Sobald die hinreichende Menge von Glas von der Pfeife aufgenommen worden ist, bringt der Bläser die Glasmasse auf den Marbel und wälzt ihren vordern Theil darauf hin und her, bläst auch von Zeit zu Zeit in das Rohr, wobei darauf zu sehen ist, daß das Glas um die Höhlung herum überall gleiche Dicke enthalte und die Form a (Fig. 92) annehme. Nun kommt die Pfeife mit dem Glase in das Arbeitsloch zum Anwärmen, wobei dieselbe bald links, bald rechts umgewendet wird, damit das Glas sich nicht auf die Seite neige; sobald es heiß genug ist, bringt der Fertigmacher die Pfeife in eine senkrechte Lage und bläst unter pendelartigem Schwingen Luft ein, wodurch der Bauch der ursprünglich birnförmigen Masse erweitert wird und nun die Gestalt b erhält. Darauf wird die Glasmasse in die hölzerne Form c d eingesenkt und kräftig geblasen; so wie das Glas durch das Blasen die Form immer mehr ausfüllt, zieht der Arbeiter auch die Pfeife mehr an sich, damit der Bouteillenhals seine Gestalt behält und sich allmälig in den Bauch der Flasche verliert. Darauf wird die Flasche der Form entnommen, die Pfeife wird einigemal hin- und hergeschwenkt, damit der noch etwas flüssige Hals sich mehr in die Länge ziehe und die erforderliche Gestalt bekomme. Um dem Boden und der Mündung die gebräuchliche Form zu geben, wird abermals angewärmt, so daß nur der Boden glühend wird; während dieser Zeit erwärmt ein Gehülfe ein Eisen

Fig. 92.



(das Nabeleisen), an dessen Spitze etwas Glasmasse befestigt ist. Unter gewissen Handgriffen drückt der Gehülfe sein Eisen auf den Mittelpunkt des Bodens gleichmäßig einwärts (siehe e). Darauf wird die Pfeife von dem Halse abgesprengt, das abgesprengte Ende ins Feuer gebracht und mit dem Abstreichblech der Rand der Flasche umgelegt. Um den Hals herum wird etwas gute Glasmasse befestigt. Während der Bläser eine neue Flasche beginnt, bringt der Gehülfe die fertige Flasche in den Kühlofen und trennt durch einen kurzen Schlag das Nabeleisen von der Flasche. In neuerer Zeit bedient man sich anstatt des Nabeleisens der Flaschenzange (Fig. 93) oder Klappform.


Fig. 93.



Für gewisse Wein- und Biersorten, z. B. für den Bocksbeutel und für die sächsische Gose werden die Flaschen nicht rund, sondern flach gedrückt verlangt; man erhält sie, indem man die fertigen, noch etwas weichen Flaschen vorsichtig auf den Marbel aufschlägt.

Fig. 94.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, auf welche Weise ein Kolben (ein Ballon) geblasen wird; wenn der Bläser während des Aufblasens den Kolben über seinen Kopf erhebt, so senkt sich der bauchige Theil auf der einen Seite und es bildet sich eine Retorte (siehe a und b, Fig. 94).

Zur Herstellung der Bechergläser wird zunächst ein Glasballon mit möglichst dünnen Wänden (Fig. 95 A) geblasen, dieser dann an ein Nabeleisen geheftet und von der Pfeife abgesprengt. Das abgesprengte Ende wird angewärmt, mit der Scheere abgeschnitten (Fig. 95 B), ausgeweitet und umgebogen (C). Diese Art Bechergläser haben unten eine scharfkantig abgesprengte Glasstelle, von welcher aus das Glas bei Temperaturwechsel leicht springt. Man pflegt deßhalb gegenwärtig die Bechergläser in Formen mit geraden Wänden (Fig. 96 a) zu blasen und das Formen in Zangen (b und c) zu vollenden (H. Schwarz).

Um Glasröhren herzustellen, wird zuerst ein kleiner Ballon geblasen, an welchen ein Gehülfe auf der der Pfeifenmündung entgegengesetzten Seite sein Hefteisen anheftet, und sich, rückwärts schreitend, möglichst schnell entfernt. Bei einigermaßen starken Röhren muß der Bläser während des Ausziehens fortwährend Luft einblasen und die Pfeife und folglich auch das Glas rotiren lassen. Das Ausziehen hört auf, wenn die Röhre die gehörige Dicke

hat, sie zeigt dann folgende Gestalt (Fig. 97). Die fertige Röhre wird, um die Krümmung derselben auszugleichen, auf den Boden gelegt und nach dem Erkalten in 4—6 Fuß lange Stücke geschnitten. **Glasstäbe** werden auf dieselbe Weise hergestellt, nur unterbleibt dabei das vorläufige Aufblasen der Glasmasse.

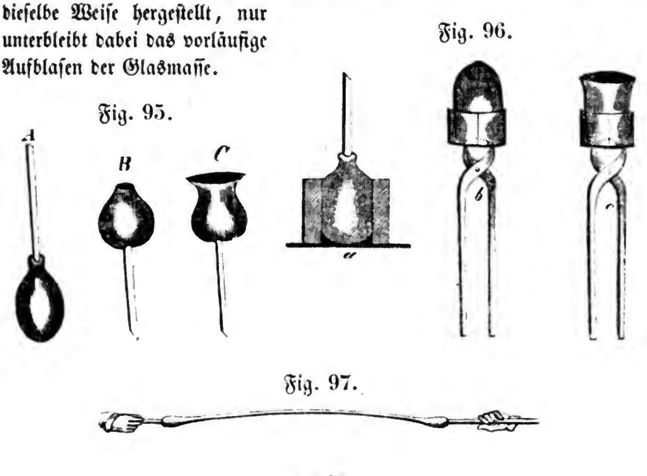


Fig. 95. Fig. 96. Fig. 97.

§. 247.

C. Gepreßtes und gegossenes Glas.

Mit dem Namen **gepreßtes** oder **gegossenes Glas** (verre moulé, *pressed glass*) bezeichnet man alle in Formen gefertigte verzierte Glasgegenstände, wenn man auch das Blasen dabei zu Hülfe nehmen mußte. Die messingenen und gravirten Formen bestehen aus zwei oder mehreren Theilen. Glasgegenstände mit enger Mündung und tiefer Höhlung werden ganz so wie das gewöhnliche Hohlglas in diesen Formen aufgeblasen. Schalenförmige Gegenstände werden gepreßt, indem man die zähflüssige Glasmasse in die untere Hälfte der Form bringt und durch die obere Hälfte kräftig aufpreßt, wobei die überflüssige Glasmasse durch besondere Oeffnungen oder an den Seiten herausgepreßt wird. Auf ähnliche Art stellt man massives gepreßtes Glas wie Messerbänkchen u. s. w. dar. Die durch Pressen hervorgebrachten Verzierungen sind häufig kunstvoller als die geschliffenen und weit billiger herzustellen; es mangelt ihnen aber die Schärfe der Ecken und Kanten, so wie die der geschliffenen Waare eigenthümliche spiegelnde Oberfläche. Man sucht in neuerer Zeit diese Fehler dadurch zu vermeiden, daß man anstatt der rautenförmig gravirten Formen, die den sogenannten Brillantschliff imitiren

sollten, Formen benutzt, welche den geschälten Schliff nachahmen, wodurch die Gläser gestreifte und glatte Flächen erhalten. In der Regel kommt das Glas schon aus der Form mit glänzender Oberfläche, die, wenn nöthig, durch geringe Nachhülfe durch Schleifen oder Poliren ihre höchste Vollkommenheit erlangt.

§. 248.

D. Das Wasserglas.

Unter Wasserglas (verre soluble) versteht man ein in Wasser lösliches kieselsaures Alkali. Daß eine Verbindung aus Kieselsand mit vielem Alkali an feuchten Orten zerfließt, wußte v. Helmont bereits 1640. Dasselbe Präparat aus Kieselerde und Weinsteinsalz (kohlensaures Kali) zu bereiten, lehrte Glauber 1648 und gab ihm den Namen Liquor s. oleum silicum, wofür später die Bezeichnung Kieselfeuchtigkeit (liqueur de cailloux) allgemein wurde. v. Fuchs entdeckte nun 1825 eine Verbindung von Kieselsäure mit Alkali, in welcher die Kieselerde vorherrschte, die zwar im Wasser sich löst, aber an der Luft nicht zerfließt, eine Verbindung, die als Wasserglas bekannt ist und wichtige Anwendung gefunden hat.

Man unterscheidet vier Arten von Wasserglas:

a) Kaliwasserglas,
b) Natronwasserglas,
c) Doppelwasserglas,
d) Fixirungswasserglas.

Das Kaliwasserglas wird bereitet durch Zusammenschmelzen von

Quarzpulver oder reinem Quarzsand	45 Th.
Potasche	30 „
Holzkohlenpulver	3 „

und Lösen der geschmolzenen und gepulverten Masse durch Kochen in Wasser. Das in der Flüssigkeit möglicherweise vorhandene Schwefelkalium wird durch Kochen derselben mit Kupferoxyd oder Kupferhammerschlag, oder auch Bleiglätte unschädlich gemacht. Der Zusatz von Kohle soll die vollkommene Austreibung der Kohlensäure durch Reduction derselben zu Kohlenoxyd bewirken und außerdem die Schmelzung beschleunigen. Zurückgebliebene Kohlensäure äußert stets einen nachtheiligen Einfluß auf das Wasserglas.

Das Natronwasserglas wird entweder aus

Quarzpulver	45 Th.
calcinirter Soda	23 „
Kohle	3 „

oder nach Buchner am wohlfeilsten aus

Quarzpulver	100	Th.
calcinirtem Glaubersalz	60	„
Kohle .	15—20	„

dargestellt. Kuhlmann in Lille stellt das Natronwasserglas durch Auflösen von Feuersteinpulver in concentrirter Natronlauge in eisernen Kesseln unter einem Drucke von 7 — 8 Atmosphären dar. Besonders vortheilhaft läßt sich anstatt des Feuersteins nach v. Liebig die aus Kieselpanzern bestehende Infusorienerde (Kieselguhr, Tripel [1]) anwenden. Man glüht diese Erde, um die organischen Substanzen zu zerstören und trägt sie in Natronlauge von 1,5 spec. Gewichte oder in Kalilauge von 1,135 spec. Gewichte ein, kocht bis zur Auflösung der Erde, klärt die rohe Wasserglaslösung mit Kalkwasser und dampft bis zur erforderlichen Consistenz ein.

§. 249.

Das Doppelwasserglas (Kali- und Natronwasserglas) läßt sich nach Döbereiner darstellen durch Zusammenschmelzen von

Quarzpulver	152	Th.
calcinirter Soda	54	„
Potasche	70	„

nach v. Fuchs aus

Quarzpulver	100	Th.
gereinigter Potasche	28	„
calcinirter Soda	22	„
Holzkohlenpulver	6	„

Es läßt sich ferner erhalten 1) durch Zusammenschmelzen von Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron, $C_8 H_4 O_{10} + KO, NaO$) mit Quarz; 2) aus gleichen Aequivalenten Kali- und Natronsalpeter und Quarz; 3) aus gereinigtem Weinstein und Natronsalpeter und Quarz. Es ist merklich leichter schmelzbar als jedes der vorhergehenden. Zum technischen Gebrauche kann man auch

3 Volumen concentrirter Kaliwasserglaslösung mit
2 „ „ Natronwasserglaslösung

mischen.

1) Nach Wicke besteht die Lüneburger Infusorienerde in den obern Schichten in 100 Theilen aus

Kieselerde	87,85
Kohlensaur. Kalk	0,75
Eisenoxyd	0,73
Thonerde	0,13
Organischer Substanz	2,28
Wasser	8,43

Mit dem Namen Fixirungswasserglas bezeichnet v. Fuchs eine Mischung von mit Kieselerde vollkommen gesättigtem Kaliwasserglas mit Natronkieselfeuchtigkeit (durch Zusammenschmelzen von 3 Th. calcinirter Soda mit 2 Th. Quarzpulver erhalten); es findet einzig und allein zum Fixiren der Farben in der Stereochromie Anwendung.

Das Wasserglas gibt in fein gepulvertem Zustande durch Kochen mit Wasser jene Auflösung, welche unter dem Namen präparirtes Wasserglas bekannt ist. Diese Lösung kommt im Handel 33grädig und 66grädig vor, womit angezeigt wird, daß in ersterem in 100 Gewichtstheilen 33 Gewichtstheile festes Wasserglas und 67 Gewichtstheile Wasser enthalten sind. Hieraus ergiebt sich dann, daß im 40grädigen der Wassergehalt 60 beträgt und im 66grädigen 34. Die Säuren, selbst die Kohlensäure, zersetzen die Wasserglaslösung und scheiden die Kieselerde daraus gallertartig aus; sie muß daher in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Die Lösung ist im concentrirten Zustande gewöhnlich etwas trübe oder opalisirend. Sie reagirt alkalisch und hat einen schwach alkalischen Geschmack. Das präparirte Wasserglas wird beim Abdampfen sehr zähe und läßt sich zu Fäden ziehen wie geschmolzenes Glas. Zuletzt giebt sie eine spröde glasähnliche Masse mit muschligem Bruche. Wird die Lösung auf andere Körper gestrichen, die keinen zersetzenden Einfluß ausüben können, so trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur schnell ein und hinterläßt einen firnißähnlichen Ueberzug. Festes und in der Luft ausgetrocknetes Wasserglas enthält noch gegen 12 Proc. Wasser. Salze mit alkalischer Basis, besonders die kohlensauren und salzsauren, bringen in der Wasserglaslösung kleisterähnliche Niederschläge hervor. Besonders wirksam zeigt sich in dieser Beziehung der Salmiak. Die alkalischen Erden vereinigen sich mit der Kieselerde und einem Theil des Alkalis zu dreifachen Verbindungen, die im Wasser völlig unlöslich sind.

§. 250.

Das Wasserglas hat in der Industrie vielfache und wichtige Anwendungen gefunden. Seine erste Benutzung fand es beim Münchner Hoftheater als Schutzmittel gegen das Feuer, indem es als Ueberzug für Gegenstände aus Holz, Leinwand, Papier, dieselben vor dem Verbrennen schützt. Man setzt zu der Wasserglaslösung irgend eine feuerfeste Körperfarbe, wie Thon, Kreide, Knochenerde, Glaspulver (namentlich von Bleiglas), Pulver von Hohofen- oder Frischschlacken, Flußspath, Feldspath u. s. w. Das 33grädige Wasserglas wird beim ersten Anstriche mit der doppelten Gewichtsmenge Regenwasser verdünnt. Man giebt mehrere Anstriche und läßt jeden Anstrich, bevor man einen neuen aufträgt, gut trocknen, wozu wenigstens

24 Stunden Zeit erforderlich sind. Zu den spätern Anstrichen bedient man sich einer starken Auflösung und zwar einer solchen, welche aus gleichen Gewichtstheilen Wasserglas von 33 Grad und Regenwasser besteht. Holz, Leinwand, Papier rc., welche mehrmals mit Wasserglas angestrichen wurden, brechen nicht mehr in Flammen aus, sondern verkohlen nur, gewinnen außerdem bedeutend an Dauerhaftigkeit. Holz, welches dem freien Einflusse der Witterung ausgesetzt ist oder sich an feuchten Orten bei Mangel an Luftwechsel befindet, wird durch einen Wasserglasanstrich conservirt und gegen Schwamm und Wurmfraß gesichert.

Eine der vorzüglichsten und zu technischen Zwecken wichtigsten Eigenschaften des Wasserglases ist die zu binden und zu kleben; es dient daher, lockeren Massen Dichtigkeit und stärkern Zusammenhang zu geben, getrennte Theile von Körpern zu vereinigen u. s. w., in welcher Beziehung es noch nicht die vielseitige Anwendung gefunden hat, deren es fähig ist. Es läßt sich in dieser Hinsicht mit dem Leim vergleichen und man könnte es einen mineralischen Leim nennen. Seine Wirksamkeit tritt sofort hervor, wenn es festen und porösen Körpern, die es einsaugen, incorporirt wird, oder wenn es mit pulverförmigen Körpern zusammenkommt, die dadurch in steinähnliche Massen verwandelt werden, wobei zugleich das Wasserglas im Wasser unauflöslich wird. Bei einigen Substanzen, mit denen das Wasserglas zusammengebracht wird, wie z. B. bei Magnesia und Zinkoryd, erfolgt eine chemische Verbindung, bei andern ist nur die Adhäsion ohne alle chemische Reaction wirksam. Den porösen Körpern, von welchen das Wasserglas absorbirt wird, ertheilt es eine außerordentliche Festigkeit. Dazu gehören fast alle Gegenstände aus gebranntem Thon, als Thonplatten, Backsteine, Dachziegel, Töpferwaaren, so wie auch lockere Sand- und Kalksteine.

§. 251.

Kreide giebt mit Wasserglaslösung eine sehr compacte Masse, welche beim Austrocknen fast Marmorhärte erhält. Hierbei findet keine chemische Wechselwirkung, keine Umsetzung der Bestandtheile zu kieselsaurem Kalk und kohlensaurem Kali statt; das Erhärten ist entweder nur eine Wirkung der Adhäsionskraft oder geschieht dadurch, daß das Wasserglas und der kohlensaure Kalk direct, d. h. ohne sich gegenseitig zu zersetzen, eine schwach chemische Verbindung mit einander eingehen. Wie die Kreide, so verhält sich auch der zu Pulver zerstoßene Marmor zur Wasserglaslösung.

Der Dolomit ($CaO, CO_2 + MgO, CO_2$) scheint hinsichtlich der bindenden Kraft den Kalkstein noch etwas zu übertreffen; da er merklich härter ist als der Kalkstein, so bekommt schon dadurch die mit seinem Pulver und

Wasserglas gebildete Masse eine größere Widerstandsfähigkeit gegen äußere, mechanische und chemische Einwirkungen. Jedenfalls gehört er zu den besten Mitteln, das Wasserglas zu binden und unlöslich im Wasser zu machen. Der phosphorsaure Kalk (Knochenerde) giebt mit Wasserglas eine sehr compacte Masse, ohne daß eine chemische Wirkung oder Umsetzung der Bestandtheile dabei statthat. Mit gelöschtem Kalk zusammengerieben, kommt das Wasserglas schnell zum Gerinnen und trocknet dann langsam zu einer ziemlich harten Masse aus; es bildet sich hierbei kieselsaurer Kalk und das Kali wird ausgeschieden. Quarzpulver hat nur wenig Adhäsion zum Wasserglas; wenn man aber den Quarz vorher mit etwas in der Luft zerfallenem Kalk mengt, so erhält man eine äußerst compacte Masse. Aehnlich dem Quarzpulver verhalten sich gebrannter Thon und Porzellanerde; poröse Thongefäße dagegen erhalten nach dem Tränken mit Wasserglaslösung und Trocknen eine große Festigkeit. Zinkoxyd (Zinkweiß) und Magnesia wirken vorzüglich energisch auf das Wasserglas und zwar offenbar chemisch, indem sich die Kieselerde mit einem Antheil Kali mit der Magnesia oder dem Zinkoxyd verbindet und zugleich etwas kohlensaures Kali gebildet wird. Die Magnesia gehört zu den vorzüglichsten Bindemitteln des Wasserglases. Gyps mit Wasserglas zusammengerieben, kommt sogleich ins Stocken und beim Austrocknen wittert sehr bald schwefelsaures Kali oder Natron in großer Menge aus; nach dem Trocknen ist die Masse kaum fester als der gewöhnliche Gyps. Dieses Verhalten zeigt deutlich, daß man aus Gyps gefertigte Gegenstände mit Wasserglas nicht imprägniren kann, um sie fester und luftbeständiger zu machen, indem es wegen des Stockens in dieselben nicht eindringen kann. Ein besseres Resultat verspricht der Anhydrit (wasserfreier schwefelsaurer Kalk) und der ihm sich gleich verhaltende starkgebrannte Gyps.

§. 252.

Eine wichtige Anwendung des Wasserglases ist die zum Anstrich von Steinen und Mörtelwänden. Die gegenwärtig gebräuchlichen Anstriche sind sämmtlich von geringer Haltbarkeit, sobald sie der Einwirkung von Licht, Luft und Wasser ausgesetzt sind. Abgesehen von dem theuren Oelanstrich sind sie sämmtlich der Art, daß sie abfärben. Einmal beschmutzt, kann eine angestrichene Wand, sie sei denn mit Oelfarbe angestrichen, nicht gereinigt werden, und selbst die mit dem Oelanstrich versehene Wandfläche verliert bald, wenn sie mit Seife, Wasser und Bürste gereinigt wird. Der Anstrich mit Wasserglas vereinigt alle Vorzüge in sich. Er ist verhältnißmäßig billig, nicht abfärbend und kann durch Waschen mit Seife und Bürste unbeschadet

seiner Schönheit gereinigt werden. Zum Anstrich von Mauern und Steinen ist es zweckmäßig, dieselben vorher zu silicatisiren, d. h. mit einer verdünnten Lösung von Wasserglas anzustreichen. Hat man große Flächen auf diese Weise zu bearbeiten, so bedient man sich tragbarer Pumpen oder Spritzen, deren Strahl in Form eines feinen Regens vertheilt wird, indem man ihn durch eine mit feinen Oeffnungen versehene Siebplatte treibt.

Zur Erzielung einer weißen Farbe rührt man Kreide mit Wasserglas an; diese Farbe ist jedoch nicht blendend weiß. Dagegen ist der Anstrich von Zinkweiß mit Wasserglas außerordentlich schön weiß; damit das Zinkweiß nicht sofort erhärte, mischt man dasselbe vorher mit $^1/_4$ — $^1/_2$ Th. Barytweiß. Bei den Kieselfarben sind natürlich alle Farbstoffe, welche durch die alkalische Beschaffenheit des Wasserglases verändert werden, zu vermeiden, ebenso können gewisse, durch Wasserglas leicht zersetzbare Metalloxyde nicht angewendet werden. Man kann daher Bleiweiß, chromsaures Bleioxyd, Scheel'sches Grün, Schweinfurter Grün, Berlinerblau und manche andere Farben hier nicht verwenden, die Reihe der verwendbaren Farbstoffe bleibt aber immer noch hinreichend vollständig. Geeignete Farben sind chromsaurer Baryt (Barytgelb), chromsaures Zinkoxyd (Zinkgelb), Neapelgelb, Smalte, Ultramarin (blaues und grünes), Schwefelcadmium, Zinnober, Mennige, Englischroth, Kienruß u. s. w.

Welche von den Wasserglasarten die beste zum Anstrich sei, darüber läßt sich gegenwärtig noch nicht bestimmt entscheiden. Das Kaliwasserglas mag eine etwas größere Festigkeit geben als das Natronwasserglas; letzteres hat aber jedenfalls den Vorzug vor jenem darin, daß es bei gleichem Wasserglasgehalt dünnflüssiger ist und daher viel leichter als das etwas klebrige und zähflüssige Kaliwasserglas in die kleinsten Zwischenräume und Klüfte eindringt. Das Doppelwasserglas scheint die Eigenschaften der beiden vorhergehenden Arten zu vereinigen und möchte überhaupt auch aus Gründen der Wohlfeilheit den Vorzug verdienen.

Auf den Wasserglasfarben zeigt sich bald früher bald später ein staubartiger Anflug, manchmal auch eine schwach krystallinische Efflorescenz. Diese Erscheinung hat Manchen erschreckt und das Wasserglas verdächtig gemacht. Allein diese Erscheinung ist nichts weniger als schädlich, sondern beweist vielmehr, daß der Erhärtungsproceß einen guten Fortgang nimmt, indem nämlich dadurch etwas Alkali ausgeschieden wird und die Kieselerde, welche denn doch das Hauptbindemittel ist, freier auf die zu bindenden Körper zu wirken vermag. Dieser Anflug läßt sich mit einem nassen Schwamm wegwischen. Dieses Auswitterungsproduct ist stets kohlensaures Natron, auch wenn das

Wasserglas mit Potasche dargestellt worden war, welche ja stets mehr oder weniger Natron enthält.

Kuhlmann empfiehlt als Anstrich ein Gemisch von Stärkekleister mit Wasserglas (1 Vol. Stärkekleister und 1 Vol. Wasserglaslösung von 35—40 Grad); letzteres macht den Kleister flüssiger und ermöglicht dadurch ein gleichmäßiges Auftragen der Farben. Diese Mischung kann auch sehr nützlich zum Ueberstreichen von Wasserfarben aller Art sein, indem dadurch ein sehr dauerhafter und glänzender Firniß entsteht [1]).

§. 253.

Aus dem § 251 angeführten Verhalten einer Wasserglaslösung zu verschiedenen Mineralsubstanzen folgt, daß das Wasserglas zur Herstellung von künstlichen Steinen und zur Fabrikation von hydraulischem Kalk Anwendung finden kann. In Gegenden, wo Hausteine nicht vorkommen und der Transport derselben viele Kosten macht, wird es sich rentiren, künstliche Steine mit Hülfe von Wasserglas zu machen. Das Verfahren ist sehr einfach: Gewaschener und schwach erwärmter Sand wird mit kleinen Mengen gebrannten Kalkes gemengt und das Gemenge mit erwärmter Wasserglaslösung so lange befeuchtet, daß ein Teig entsteht, welcher in Formen geschlagen wird. Nachdem dieser Teig in der Form etwas consistent geworden, wird die inwendig mit Blech ausgefütterte oder mit Oel angestrichene Form entfernt und der Stein an einem luftigen Orte getrocknet. Um hierbei möglichst wenig Wasserglas zu verbrauchen, können in das Innere dieser Masse kleine Geschiebe eingeknetet werden. In Frankreich hat das Wasserglas durch die Bemühungen Kuhlmann's in dem Baufache vielfache Anwendung gefunden.

Wenn man gebrannten Kalk und trockenes Wasserglas, beide im fein gepulverten Zustande, mit einander mischt und zwar 10—12 Theile Silicat auf 100 Theile Kalk, so erhält man eine Mischung, welche alle Eigenschaften des hydraulischen Kalkes zeigt. Diese Eigenschaft erlaubt dort, wo man keinen hydraulischen Kalk besitzt, auf sehr ökonomische Weise Wasserbauten vorzunehmen, indem man die Stärke dieser hydraulischen Cämente beliebig erhöhen und erniedrigen kann.

Als Kitt für Steine, Glas und Porzellan ist das Wasserglas eben-

[1]) Kuhlmann sucht bei dieser Gelegenheit die Aufmerksamkeit der Architekten und Maler auf die Wirkung des Kalkes und Baryts auf Stärkekleister zu lenken. Vermittelst dieser Wirkung kann man äußerst wohlfeile Anstriche, nämlich solche, die aus Kreide, Kaolin, Alabaster, Ocker u. s. w und Kleister bereitet sind, in einen solchen Zustand versetzen, daß sie selbst mit warmem Wasser abgewaschen werden können.

falls beachtenswerth. Man hat beim Kitten darauf zu sehen, daß das Wasserglas möglichst concentrirt, aber doch dünnflüssig sei. Fein gepulverter Smirgel, Eisenoxyd oder Braunstein, mit Wasserglas zum Kitt angerührt, nehmen eine außerordentliche Härte an; diese Körper haben aber den allgemeinen Uebelstand, daß sie erst nach längerer Zeit in Wasser ganz unlöslich werden. Der Kitt aus Braunstein und Wasserglas, in dünner Schicht auf Eisen gebracht, verglast sich bei hoher Temperatur auf demselben.

Das Wasserglas ist ferner angewendet worden zum Herstellen einer bleifreien Glasur, anstatt des Borax zum Hartlöthen, zum Härten und Schweißen von Gußstahl, anstatt der Seife in der Wäsche, als Düngemittel, namentlich als Samendünger, in den Färbereien und Zeugdruckereien zum Appretiren der Garne und Zeuge, zum Fixiren der Farbe, hauptsächlich aber als Ersatz des Kuhkothbades.

§. 254.

Eine der interessantesten und wichtigsten Anwendungen des Wasserglases ist unstreitig die zum Malen in einer neuen Art von Frescomalerei, welche v. Fuchs Stereochromie (von στερεος, fest, dauerhaft, und χρωμα, Farbe) genannt worden ist. Bei dieser Malart bildet das Wasserglas das Bindemittel der Farben und ihrer Grundlagen. Es hat sich im Lauf der von v. Fuchs angestellten Untersuchung ergeben, daß die Stereochromie nicht blos auf Mauerwerke anwendbar sei, sondern auch auf mancherlei andere Unterlagen sich vortheilhaft anbringen lasse und auch Staffeleigemälde von einem nicht sehr großen Umfange hergestellt werden können; ferner, daß man auf gewissen Unterlagen auch unmittelbar, d. h. ohne Mittelgrund stereochromische Gemälde und Anstriche anbringen könne.

Bei der eigentlichen Stereochromie oder der Wand- und Monumentmalerei auf Mörtelgrund ist besonders auf das Fundament, nämlich auf den Mörtelgrund, Untergrund und Obergrund Bedacht zu nehmen. Es ist dabei wesentlich, dem Grund durch und durch gleiche steinartige Beschaffenheit zu geben und ihn gleichsam mit der Mauer zu verschmelzen. Der erste Bewurf oder Untergrund wird mit gewöhnlichem Kalkmörtel gemacht, so daß die Unebenheiten an der Mauer ausgeglichen werden und das Gestein gut gedeckt wird. Den so hergestellten Bewurf läßt man nicht nur gut austrocknen, sondern auch mehrere Tage der Luft ausgesetzt, damit er daraus Kohlensäure anziehen kann. Die Kohlensäureabsorption läßt sich durch Benetzen des Mörtels mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak beschleunigen. Ist der Mörtel vollkommen getrocknet, so bringt man, um ihn zu befestigen und an der Mauer haftend zu machen, das Wasserglas in Anwen-

dung, womit er getränkt wird. Man wendet Natron- oder Doppelwasserglas an, versetzt mit so viel Natronkieselfeuchtigkeit, daß es nicht opalisirend, sondern ganz klar ist. Nachdem der Untergrund auf diese Weise befestigt ist, bringt man den Obergrund, welcher das Bild aufnehmen soll, an, welcher von ähnlicher Beschaffenheit wie der Untergrund, ungefähr eine Linie dick auf den Untergrund möglichst eben aufgetragen und wenn er trocken geworden, mit einem scharfen Sandstein abgerieben wird, um die dünne Lage von kohlensaurem Kalk, welche sich beim Austrocknen gebildet hat und das Einsaugen der Wasserglaslösung verhindern würde, wegzunehmen und zugleich der Oberfläche die erforderliche Rauhheit zu geben. v. Fuchs hält es für besser, die Kalkkruste durch chemische Mittel, nämlich durch verdünnte Phosphorsäure zu zerstören. Sobald der Obergrund gut ausgetrocknet ist, imprägnirt man ihn mit Wasserglas, um ihm gehörige Consistenz zu geben und ihn mit dem Untergrunde zu verschmelzen. Auf den vollkommen trockenen Obergrund werden die Farben blos mit reinem Wasser unter öfterem Anspritzen der Mauer mit reinem Wasser, aufgetragen. Es ist dann weiter nichts mehr übrig, als die Farben gehörig zu fixiren, wozu das oben erwähnte Fixirungswasserglas bestimmt ist. Da aber die Farben nur sehr schwach haften und den Gebrauch des Pinsels nicht gestatten, so wird das Wasserglas in Form eines feinen Regens und Nebels mit einer von Schlotthauer erfundenen Staubspritze auf das Gemälde hingespritzt. Sind die Farben gut fixirt, so ist das Gemälde fertig. Zum Schluß wird es nach ein paar Tagen mit Weingeist abgewaschen, wodurch Schmutz und Staub nebst etwas frei gewordenem Alkali weggenommen werden.

§. 255.

Als Malgrund empfiehlt Fuchs einen Wasserglasmörtel, bestehend aus einem Gemenge von Wasserglaslösung mit gepulvertem Marmor, Dolomit, Quarzsand und an der Luft zerfallenem Kalk. Als stereochromische Farben verwendet man: Zinkweiß, Chromgrün (Chromoxyd), Kobaltgrün (Rinmann's Grün), Chromroth (basisch chromsaures Bleioxyd), Zinkgelb, Eisenoxyd (hellroth, dunkelroth, violett und braun), Schwefelcadmium, Ultramarin, Ocker (Hellocker, Fleischocker, Goldocker), Terra di Siena, Umbra u. s. w. Zinnober ist zu verwerfen, weil er im Lichte braun und zuletzt ganz schwarz wird. Kobaltultramarin zeigt sich nach dem Fixiren merklich heller und ist daher in der Stereochromie nicht anzuwenden.

Die Stereochromie ist als eine ganz neue Malart zu betrachten, insofern bei ihr ein von den bei allen Malarten gebräuchlichen verschiedenes Bindemittel angewendet wird; ihre Auszeichnung, abgesehen von der artistischen

Vollkommenheit, beruht in dem Malgrunde, wodurch sie fähig ist, unter jedem Himmelsstriche auszuhalten und vielen sonst schädlichen Einflüssen — Rauch, sauren Dämpfen, dem grellsten Wechsel der Temperatur, Hagel u. s. w. zu widerstehen, welche den Fresken verderblich sein würden. Das Wasserglas als Bindemittel, wodurch nicht nur der Malgrund befestigt, sondern mit diesem zugleich die Farben gleichsam verschmolzen und verkieselt werden, macht das Wesen dieser Malart aus, wodurch sie der Frescomalerei bedeutend überlegen ist, deren Grund aus gewöhnlichem Kalkmörtel besteht. Dem Künstler bietet die Stereochromie nicht unbedeutende Vortheile dar; er hat das Malen ganz in seiner Gewalt und ist vollständig Herr des Materials, während er bei der Frescomalerei in der Gewalt dieser Malart ist; er kann seine Arbeit nach Willkür unterbrechen und wieder fortsetzen nach längerer oder kürzerer Zeit. Mit der Frescomalerei hat sie das gemein und vor der Oehmalerei voraus, daß die Bilder nicht glänzend sind und der Beschauer sie in jeder Situation übersehen kann.

§. 256.

II. Bleihaltiges Glas.

A. Krystallglas.

Unter Krystallglas (Krystall) versteht man gegenwärtig allgemein bleihaltiges Kaliglas. Früher bezeichnete man mit diesem Namen das gemeine (böhmische) Kali-Kalkglas, das auch jetzt noch zuweilen leichtes Krystallglas zum Unterschied von dem schweren bleihaltigen genannt wird.

Das Krystallglas wurde zuerst in England dargestellt. Seine Einführung steht in innigem Zusammenhange mit der Anwendung der Steinkohlen als Brennmaterial in den Glashütten (1635). Da man sehr bald wahrnahm, daß der Steinkohlenrauch die reine Farbe des Glases beeinträchtige, so bedeckte man die Schmelzhäfen mit einer Kuppel, wodurch sie die Gestalt einer kurzhalsigen Retorte (Seite 318) erhielten. Wenn nun auch hierdurch der Zutritt des Rauches verhindert war, so ergab sich doch ein anderer Nachtheil, indem in den bedeckten Häfen nicht die hohe Temperatur erzielt werden konnte, die zum Schmelzen der Glasmasse erforderlich war. Man mußte der Masse größere Mengen von Alkali zusetzen, wodurch aber wieder die Qualität des Glases abnahm. Um ein allen Anforderungen entsprechendes Glas darzustellen, mußte eine Substanz ausfindig gemacht werden, durch welche die Glasmasse leichter schmelzbar wurde, ohne dadurch, wie nach dem Zusatz von größerer Menge von Potasche, ein an der Luft zerfließliches und im Wasser lösliches Glas zu erhalten; eine derartige Substanz

fand man auch in der That in dem Bleioxyd. Man erhielt durch die Anwendung von Bleioxyd ein schönes und glänzendes Glas, das gegenwärtig für alle Gegenstände, wo Farblosigkeit, Glanz neben starkem Lichtbrechungsvermögen verlangt werden, Anwendung findet [1]).

Das Krystallglas ist eine Verbindung von Kieselsäure mit Bleioxyd und Kali. Kieselsaures Natron giebt mit kieselsaurem Bleioxyd stets ein bläulichgrünes Glas, dessen Farbe bei dickeren Gegenständen deutlich hervortritt. Das Bleioxyd-Natronglas könnte vielleicht angewendet werden, wenn Glasgegenstände mit dünnen Wänden hergestellt werden sollen, da aber Gefäße aus Krystallglas in der Regel durch Pressen und Schleifen Verzierungen erhalten, so läßt sich die Dicke nicht beliebig und gleichmäßig vermindern. Das bleihaltige Natronglas ist ferner so leicht schmelzbar, daß das Kühlen aus solchem Glase hergestellter Gegenstände mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Da man das Krystallglas nur zu dickwandigen Gegenständen verwendet, so müssen die Materialien vollkommen rein und frei von allen färbenden Substanzen sein. Man verwendet gesiebten und gewaschenen weißen Sand, Mennige und Potasche, als Entfärbungsmittel benutzt man Salpeter, Braunstein und arsenige Säure.

§. 257.

Als Glassatz für Krystallglas seien folgende Mischungen angeführt:

Bei Steinkohlenfeuerung in bedeckten Häfen:

Sand	300
Potasche	100
Glasbrocken	300
Mennige	200
Braunstein	0,45
Arsenige Säure	0,60

In den Glashütten zu Edinburg und Leith wendet man folgenden Satz an:

Vorher geschlämmter und gut gebrannter Sand	300
Potasche	100
Mennige	150
Bleiglätte	50
kleine Mengen von Braunstein und arseniger Säure.	

Um das Glas flüssiger zu machen, wird etwas Salpeter zugesetzt, aber nicht in zu großer Menge, weil sonst die Schmelzhäfen leiden.

[1]) Nach Dumas war das Bleiglas schon in älterer Zeit bekannt. Fougeroux de Bondaroy fand im Jahre 1787 bei der Analyse des virgil'schen Spiegels, daß das Glas desselben fast zur Hälfte seines Gewichtes aus Bleioxyd bestand und außerdem alle Eigenschaften des Krystallglases besaß.

Berthier fand bei der Analyse des mit Steinkohlenfeuer erzeugten Krystallglases von Vonêche:

(I) Kieselerde 61,0 = 31,7 Sauerstoff
Bleioxyd 33,0 = 2,3 × 8 = 18,4
Kali 6,0 = 1,0 × 12 = 12,0
30,4 "

In einem Krystallglasmuster unbekannten Ursprungs fand Dumas:

(II) Kieselerde 56,0 = 29,06 Sauerstoff
Bleioxyd 32,5 = 2,25 × 6 = 13,50
Kali 8,9 = 1,50 } 2,22 × 8 = 17,76
Kalk 2,6 = 0,72 }
31,26 Sauerstoff.

Faraday fand in einem englischen Krystallglase

(III) Kieselerde 51,93 = 26,93 Sauerstoff
Bleioxyd 33,28 = 2,3 } 4,6 × 6 = 27,6 "
Kali 13,67 = 2,3 }

Faraday glaubt mit Recht, daß dieses Krystallglas zu viel Kali enthalte. Im Allgemeinen ist das Bleioxyd um so höher geschätzt, je größer der Sauerstoffgehalt der Kieselerde zu dem Sauerstoffgehalt des Bleioxydes ist. Es ergiebt sich hieraus, daß unter den drei Krystallgläsern Nr. I die beste, Nr. III die schlechteste Sorte ist.

Wenn während des Glasschmelzens Alkali sich verflüchtigt, so rührt dies stets davon her, daß das Alkali in unrichtigem Verhältnisse und zwar im Ueberschusse angewendet wurde. Es ist daher im Allgemeinen anzurathen, zum Glassatze nur so viel Alkali zu bringen, als man in der Glasmasse zu behalten wünscht und nicht mehr. Dumas empfiehlt, wie bereits angegeben, das Krystallglas aus 300 Sand, 200 Mennige und 95 oder 100 trockener Potasche zu schmelzen. Man nimmt weniger Kali im Winter und mehr im Sommer, wegen der beträchtlichen Verschiedenheit des Zuges der Oefen in den verschiedenen Jahreszeiten. Von der Voraussetzung ausgehend, daß beim Schmelzen kein Verlust stattfindet, sind die geeignetsten Mischungsverhältnisse folgende:

Kieselerde	57,4	57
Bleioxyd	36,3	36
Kali	6,3	7
	100,0	100

Die Schmelzzeit dauert 12 — 16 Stunden mit Inbegriff der Läuterungszeit, nach der Beschaffenheit des Ofens und der Regelmäßigkeit der Heizung. Nach

der Schmelzung wird abgeschäumt und sogleich zur Verarbeitung des Glases geschritten. Bei der Anwendung der Steinkohlen als Brennmaterial ist außer der Bedeckung der Häfen auch noch die Vorsicht nothwendig, daß das Glas beim Verarbeiten nicht dem Rauch des Ofens ausgesetzt werde, da dasselbe durch Abscheidung von metallischem Blei sich bräunen würde. Die Anwärmung geschieht daher in Arbeitslöchern unter der Haube der Glashäfen oder in besondern horizontalen Häfen mit dünnen Wänden, welche zwischen den Arbeitslöchern in der Wand des Schmelzofens eingesetzt sind. Das schmelzende Krystallglas darf nicht mit metallischem Eisen in Berührung kommen, weil sonst metallisches Blei ausgeschieden und Eisenoxyd gelöst werden würde.

Das Krystallglas wird auf dieselbe Weise wie das gewöhnliche Glas verarbeitet, kann aber leichter gehandhabt werden als letzteres, weil es leichtflüssiger ist und nicht so leicht entglast, weßhalb es häufiger als das gewöhnliche Glas im Feuer angewärmt werden kann.

§. 258.

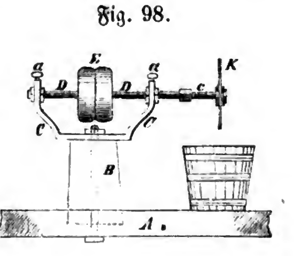
Die Krystallglasgegenstände werden, sowie sie aus der Hand des Arbeiters kommen, sogleich in den Kühlofen gebracht und wegen der Dicke des Glases sehr allmählig gekühlt. Zu diesem Zwecke befinden sich in dem Kühlofen zwei eiserne Schienen, auf denen Bleche oder Platten ruhen, auf welche die zu kühlenden Gläser gelegt werden und welche vermittelst Haken aneinander gehängt werden können. Man bringt das Glas zuerst in den heißesten Theil des Kühlofens auf ein Blech oder eine Platte, die man an die früher eingelegte anhängt, während man am entgegengesetzten kältesten Theile des Ofens die erste Platte, mit welcher man die übrigen gegen diese Seite hingezogen hat, nebst den darauf befindlichen Glasgegenständen hinwegnimmt.

Das Krystallglas wird entweder in Messingformen gepreßt oder geschliffen. Seiner geringen Härte wegen eignet es sich zum Schleifen besser als jedes andere Glas. Die Schleifwerkstätte ist ein geräumiges, langes und helles Gemach, in welchem die Schleif- und Polirbänke durch ein Wasserrad [1]) oder durch eine Dampfmaschine in Bewegung gesetzt werden. Die Schleifbank (Fig. 98) hat im Wesentlichen die Construction einer gewöhnlichen Drehbank. Die eiserne Spindel D läuft in Lagern von Zinn oder Antimonblei. Diese Lager sind in den Docken CC und bestehen aus

[1]) Sehr zweckmäßige und großartige Einrichtungen zum Schleifen von Krystallglas und optischen Gläsern findet man in Nürnberg u. a. in der 1857 neu erbauten Schwabenmühle.

zwei Hälften, welche durch die Schrauben a a zusammengedrückt werden können. Die Docken sind an dem Holze B befestigt, welches wieder auf dem Werktische A aufsitzt. E ist die feste und lose Riemenscheibe, durch welche die Drehung der Spindel unterbrochen und wiederhergestellt werden kann. An dem hervorspringenden Ende der Spindel befindet sich die Schleifscheibe K. Der Glasschleifer braucht zum Schleifen viererlei Schleifscheiben, nämlich

Fig. 98.



a) die eiserne Schneidscheibe (*cutting wheel*),
b) die steinerne Glättscheibe (*smoothing wheel*),
c) die hölzerne Polirscheibe (*polishing wheel*),
d) die Fertigmacher- oder Bürstscheibe (*finishing wheel*),

man trifft deshalb in den Glasschleifereien viererlei Arten von Bänken.

Die Schneidscheibe ist von Gußeisen, 1 Zoll stark und von 18 — 21 Zoll Durchmesser und auf der Peripherie gut abgedreht; über derselben befindet sich in einem Bottich mit Wasser angerührter und feingeschlämmter Sand. Durch einen geöffneten Hahn fallen unaufhörlich sandhaltige Tropfen auf die Schneidscheibe. In Böhmen sieht man über der Schneidscheibe einen Blechtrichter, der mit einem leicht beweglichen Stöpsel verschlossen ist. Die Arten der Schliffe sind äußerst mannichfaltig. Der bekannteste ist der Brillantschliff, ferner der gemuschelte Schliff, der Schliff mit scharfer Kante, mit Walzen, der fischschuppenartige, der geschälte (mit concaven Einschnitten), der matte Schliff, der Silberschliff u. s. w. Soll z. B. ein Glasgegenstand mit Brillantschnitt versehen werden, so wird an der Kante der Scheibe geschliffen; sollen aber blos platte Stellen (glatte Würfel) angeschliffen werden, so wird das Glas an die flache Peripherie des Rades gehalten. Die geschliffenen Stellen sind nun rauh und werden deshalb auf der steinernen Glättscheibe weiter behandelt. Für die angeschliffenen Brillanten ist die Peripherie der Scheibe keilartig geformt, für die glatten Würfel aber ist die Peripherie flach. Ueber diesen Scheiben befindet sich ein mit Hähnen versehenes Wasserreservoir, aus welchem während des Schleifens Wasser auf die Scheibe läuft. An der Seite der Scheibe ist ein Schwamm befestigt, welcher die Oberfläche des Steines fortwährend rein erhält. Die glattgeschliffenen Stellen werden nun auf der hölzernen Polirscheibe (aus Lindenholz), deren Holzfasern in der Richtung der Drehungsaxe laufen, polirt. Zum Poliren wendet man auch Holzscheiben mit Filz überzogen, sowie Kork-

scheiben an. Die letzte Politur erhalten die Gläser erst auf der Bürstscheibe, welche 6 Fuß im Durchmesser und 3 Zoll Breite auf der Peripherie hat. Man trägt auf diese Bürste mit Wasser angerührten Bimsstein auf und polirt das so geschliffene Glas fertig.

§. 259.

Optisches Glas.

Die Herstellung guter optischer Gläser, besonders in größern Dimensionen, ist so schwierig, daß selbst durch die unermüdlichsten und ausdauerndsten Arbeiten der mit allen wissenschaftlichen Kenntnissen ausgerüsteten Männer, wie Dollond, Fraunhofer, Utzschneider, Guinand, Daguet, Bontemps, Chance und Maës, es denselben doch nicht gelungen ist, sie immer in der Weise herzustellen, wie sie der Optiker, der Mikroskopiker, der Astronom, der Photograph u. s. w. bedarf. Die Fabrikation von fehlerfreiem optischen Flintglase gehört namentlich zu den schwierigsten Aufgaben der Technik. Durchsichtigkeit, Härte, ein großer Grad von lichtbrechender und farbenzerstreuender Kraft, Eigenschaften, welche überhaupt das Glas zu optischem Gebrauche so schätzbar machen, sind dem Glase ohne Mühe zu geben; allein die zu allen seinen Anwendungen so wesentliche Bedingung einer vollkommen homogenen Beschaffenheit ist nicht so leicht zu erfüllen. Die einzelnen Theile des Glases, mögen sie noch so tadelfrei sein, wirken ohne homogene Beschaffenheit nicht gleichförmig; die Lichtstrahlen werden von der Richtung, die sie nehmen sollen, abgelenkt und das Glasstück wird dadurch unbrauchbar. Die Streifen, Schlieren und Fäden entspringen aus solcher Ungleichheit, aus einer Verschiedenheit in dem Lichtbrechungsvermögen zwischen den benachbarten Theilen des Glases und sie werden sichtbar. Können diese Unregelmäßigkeiten schon so groß sein, daß man sie mit bloßem Auge wahrnimmt, so müssen sie, wie leicht zu erachten, einen noch weit beträchtlichern Nachtheil in Fernröhren ausüben, da hier ihre Wirkung bedeutend vergrößert erscheint. Es ist ein Irrthum, wollte man glauben, daß diese Streifen von Unreinigkeiten herrühren. Sowol in als neben dem Streifen würde das Glas gleich gut zum optischen Gebrauch sein, wenn es nur überall von gleicher Beschaffenheit wäre. Aber in der Ungleichheit eben liegt der Fehler und in dieser Beziehung ist die Zusammensetzung selbst von sehr geringem Belange. Da das Glas aus Materialien besteht, die an Brechkraft verschieden sind, so muß es während seiner Herstellung immer einen Zeitpunkt geben, wo Streifen vorhanden sind. Man hat also weniger dahin zu trachten, gerade die Verhältnisse zu erlangen, welche in einmal gut erkanntem optischen Glase durch die Analyse aufgefunden wurden,

als vielmehr einen Proceß zu entdecken, durch welchen die Streifen jener Periode vor der Vollendung des Glases vernichtet und neue verhindert werden. Außer diesen Mängeln giebt es noch andere im Glase. Zuweilen ist es, wie man sagt, wellig, wenn es in seiner Masse das Ansehen von Wellen hat; doch ist dies nur eine Abänderung jener Unregelmäßigkeit, welche in höherm Grade als Streifen erscheint. Hin und wieder bemerkt man auch Anzeigen besonderer Structur und Krystallisation oder einer unregelmäßigen Spannung seiner Theile, welche Fehler aber höchst wahrscheinlich durch sorgfältiges Abkühlen vermieden werden können. Ferner schließt das Glas zuweilen Blasen ein, welche einen Lichtverlust veranlassen, gerade so wie es dunkle Flecke von gleicher Größe gethan haben würden. Unter allen Fehlern ist der, welcher die Streifen und Wellen hervorbringt, am schwersten zu vermeiden, leichter noch bei dem bleifreien optischen Glase, dem Kronglase (Crownglas), als bei dem Flintglase.

Das Flintglas besteht zum Drittel seines Gewichts aus Bleioxyd, wodurch es nicht nur so hohes specifisches Gewicht, sondern auch dasjenige Verhältniß von Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen erhält, wodurch es mit dem Kronglase combinirt, die so wichtige achromatische Combination bildet. Das Flintglas ist ferner sehr leichtflüssig und besitzt die Eigenschaft, andere Stoffe mit Leichtigkeit aufzulösen, wodurch die Bildung von Streifen sehr befördert wird. Der geringste Unterschied in der Zusammensetzung benachbarter Theile wird sogleich sichtbar. Eine Variation in den Mischungsverhältnissen, welche bei dem gewöhnlichen Glase keine durch das Auge wahrnehmbare Wirkung hervorbringt, erzeugt beim Flintglase bereits starke Streifen. Deshalb muß hier die Mischung viel inniger sein, als bei den übrigen Glasarten, allein es liegt in der Natur der Materialien, sie nur noch unvollkommener zu machen. Das Bleioxyd ist so schwer und zugleich so leichtflüssig, daß es schmilzt und zu Boden sinkt, wenn noch die leichteren Substanzen im obern Theile des Schmelzhafens angehäuft liegen; unter den gewöhnlichen Umständen ist die Mischung so unvollkommen, daß man aus dem oberen und unteren Theile eines Glashafens Glas von sehr verschiedenem specifischen Gewicht erhält. Ein von Faraday erhaltenes Resultat liefert hierzu Belege. Das Glas aus den gewöhnlichen Materialien bereitet, hatte in den Häfen nur eine Tiefe von 6 Zollen und war 24 Stunden lang in voller Hitze erhalten worden. Specifisches Gewicht

im obern Theile des Hafens

3,38—3,30—3,28—3,21—3,15—3,73—3,85—3,81—3,31—3,30,

im untern Theile des Hafens

4,04—3,77—3,85—3,52—3,80—4,63—4,34—4,75—3,99—3,74.

Ein ähnlicher Zustand findet, wenn auch nicht in demselben Grade, in jedem Hafen mit Flintglas statt. Einen andern Beweis von dem Vorwalten des Bleioxydes in den untern Schichten lieferte das Schwefelwasserstoffgas, durch dessen Wirkung die untern Stücke stark anliefen, die obern dagegen nicht. Bei solcher Beschaffenheit der flüssigen Masse ist es einleuchtend, daß alle die Umstände, als Strömungen, Blasen u. s. w., welche eine Bewegung des Glases hervorbringen, zahlreiche Streifen erzeugen müssen, falls sie nicht so lange in Thätigkeit bleiben, bis die Mischung gleichförmig geworden ist, welcher Zustand aber in einem Schmelzhafen mit Flintglas wol nie eintritt. Denn vermöge seines Gehaltes an Bleioxyd, löst das Glas beständig etwas vom Tiegel auf, und da nun das an den Seiten und am Boden Aufgelöste durch sein geringeres specifisches Gewicht und durch die von dem heißeren Theile des Hafens aufsteigenden Ströme beständig mit der übrigen Masse vermischt wird, so entspringt daraus jene Unregelmäßigkeit in der Zusammensetzung, welche Streifen erzeugt.

§. 260.

Das Flintglas besteht gewöhnlich aus Kieselsäure, Bleioxyd und Kali, zuweilen ist ein Theil der Kieselsäure durch Borsäure, das Bleioxyd durch Wismuthoxyd oder Zinkoxyd (vergl. Seite 311) ersetzt. Die Zusammensetzung des Flintglases von Guinand ist folgende:

Kieselerde	42,5
Thonerde	1,8
Bleioxyd	43,5
Kalk	0,5
Kali	11,7
Arseniksäure	Spur
	100,0

Sieht man von den zufälligen Bestandtheilen ab, so läßt sich die procentische Zusammensetzung des Guinand'schen Flintglases ausdrücken durch

Kali	12,6
Kieselerde	45,5
Bleioxyd	41,9
	100,0

Faraday fand bei der Analyse von Guinand'schem Flintglase

Kali	11,7
Kieselerde	44,8
Bleioxyd	43,5
	100,0

Dumas schlägt folgenden Satz zur Bereitung des Flintglases vor:

Kieselsand	300	Th.
Mennige	300	„
Kohlensaures Kali	150	„
Borar	10	„
Arsenige Säure	0,45	„
Braunstein	0,60	„

Faraday nimmt folgende Verhältnisse und Materialien:

154,14 salpetersaures Bleioryd,	welche enthalten	104 Bleioryd
24,00 kieselsaures Bleioryd	„ „	8 Bleioryd 16 Kieselsäure
42,00 krystallisirte Borsäure	„ „	24 trockne Borsäure
		152

Bontemps zu Choisy-le-Roi bei Paris verfährt bei der Anfertigung von Flintglas auf folgende Weise: Ein Glassatz, bestehend aus

200 Kilogr. weißem Sand,
200 „ Mennige,
60 „ calcinirter Soda,

wird bei Steinkohlenfeuerung in einem kleinen Schmelzofen, von welchem Fig. 99 den verticalen, Fig. 100 den horizontalen Durchschnitt zeigt, ge-

Fig. 99.

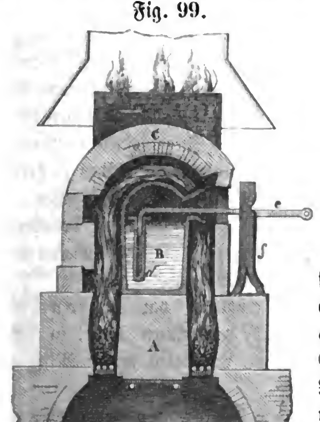
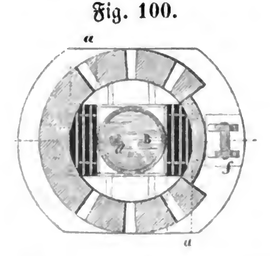


Fig. 100.



schmolzen. Der Ofen enthält nur einen bedeckten Schmelzhafen B, der auf der Bank A steht. a, a sind die Schüröffnungen, c ist ein eiserner Rührer, der in einem Cylinder aus unschmelzbarem Thon d befestigt ist. f dient zum Tragen des Rührhakens. Nachdem der in getrennten Portionen nach und nach eingetragene und geschmolzene Satz nach etwa 14 Stunden in gleichmäßigen Fluß gekommen ist, wird der vorher bis zum Rothglühen erhitzte Rührer in den Hafen gebracht, um die verschiedenen Schichten der Glasmasse mit einander zu mengen und

zugleich die Blasenbildung zu befördern. Nach ungefähr fünf Minuten entfernt man die Eisenstange, während der Thonrührer in der Glasmasse bleibt. Man schließt den Tiegel und schürt von Neuem. Nach etwa fünf Stunden wird wieder gerührt und von nun an das Rühren jede Stunde vorgenommen. Während dieser Zeit wird zwei Stunden lang kalt geschürt, damit die Blasen entweichen können. Darauf wird wieder heiß geschürt; sobald die Masse sehr dünnflüssig ist, wird unter beschränktem Luftzutritt fortwährend gerührt, bis die Masse zähflüssig geworden ist. Darauf entfernt man den Thonrührer und läßt den gut verschlossenen Ofen acht Tage lang zum Abkühlen stehen. Nach Ablauf dieser Zeit bildet die Glasmasse eine zusammenliegende Masse, von der zwei gegenüberstehende Flächen angeschliffen und polirt werden, um im Innern der Masse die fehlerfreien und gleichförmigen Stücke zu erkennen und herauszuschneiden. Häufig findet man die Glasmasse nach dem Erkalten in viele Stücke zersprungen; die größern Stücke zertheilt man durch gelindes Anschlagen mit dem Hammer noch weiter, wobei sie sich wahrscheinlich zum Theil nach Maßgabe ihrer Gleichartigkeit absondern. Diese Glasstücke werden dadurch zu Scheiben, aus welchen die optischen Linsen geschliffen werden, umgeformt, daß sie, nachdem man die scharfen Kanten und Ecken davon abgeschlagen hat, unter einer Muffel, auf einer mit feinem Sand bestreuten Schale oder auf einem irdenen Teller mit hohem Rande, bis zum gleichförmigen Erweichen erhitzt werden und sich in jener Form scheibenähnlich ausbreiten. Man hat dabei die ungleichförmige Erhitzung zu vermeiden, weil außerdem wieder Streifen entstehen würden. Am zweckmäßigsten ist es, sich zu diesem Setzen der Glasstücke eines aus Ziegelsteinen construirten kleinen Backofens zu bedienen, diesen bis zum dunklen Rothglühen zu heizen, dann auszuputzen und die Schalen mit den Glasstücken hineinzustellen, die größeren in den Hintergrund, die kleineren mehr vorn gegen die Mündung. Sowie die Glasstücke sich allmälig gesetzt haben, zieht man die Schalen mehr gegen die Mündung, so daß sie sich allmälig abkühlen.

Um blasenfreie Stücke Flintglas zu erhalten, hat Peyrony vorgeschlagen, den mit geschmolzener Glasmasse angefüllten Tiegel in rasche drehende Bewegung zu versetzen, wo sich alle Luftblasen in der Mitte des Tiegels ansammeln sollen.

Die zweite Art des optischen Glases, das bleifreie Kronglas (Crownglas) besteht nach Bontemps aus 120 Th. Sand, 35 Th. Potasche, 20 Th. Soda, 15 Th. Kreide und 1 Th. arseniger Säure.

Bei Linsen aus Flintglas ist das Lichtbrechungsvermögen am größten, leider aber auch die Farbenzerstreuung am bedeutendsten, sodaß die damit hervorgebrachten Bilder stets einen farbigen Rand besitzen, was jede genaue

Beobachtung hindert. Bei bleifreien Gläsern (Kronglas) ist das Brechungsvermögen, aber auch die Farbenzerstreuung weit geringer. Combinirt man daher eine convexe Linse von Flintglas mit einer concaven von Kronglas, so erhält man unter allen Umständen ein farbloses Bild, da die Farbenzerstreuung des Flintglases compensirt worden ist. Eine solche Combination zweier Linsen heißt eine achromatische Linse.

§. 261.

Straß.

Die Nachahmung von Edelsteinen (die Fabrikation künstlicher Edelsteine oder Amausen) ist ein interessanter Zweig der Glasfabrikation, der schon früh — in Aegypten und Griechenland — eine sehr hohe Stufe der Vollkommenheit erreicht hatte. Gegenwärtig hat man es so weit gebracht, daß man alle Edelsteine, mit Ausnahme des edlen Opals, nachzuahmen im Stande ist.

Man nennt die zur Fabrikation der künstlichen Edelsteine dienende Masse Straß oder Mainzer Fluß und die Edelsteine selbst *pierres de Strass*, die man in Frankreich so ausgezeichnet darstellt, daß sie das Auge des Kenners zu täuschen im Stande sind und man zur Feile und Wage greifen muß — sie sind weniger hart, aber weit schwerer als die ächten Steine — um sich zu überzeugen, ob man es mit einem Mineral oder mit einem Kunstproduct zu thun hat.

Die Basis aller dieser Edelsteine ist ein farbloser Straß, welcher aus einem Boro-Silicat des Kalis, Natrons und Bleioxydes besteht und mehr Bleioxyd enthält als das Flintglas. Douault-Wieland fand bei der Analyse von farblosem Straß:

Kieselerde	38,1
Thonerde	1,0
Bleioxyd	53,0
Kali	7,9
Borax, Arsenikſäure	Spuren
	100,0

Diese Analyse führt zu der Formel

$$3\ KO,\ 4\ Si\ O_3 + 3\ (3\ Pb\ O,\ 4\ Si\ O_3),$$

welche verlangt

Kieselerde	39,5
Bleioxyd	53,6
Kali	6,9
	100,0

Bei der Untersuchung von französischen **künstlichen Diamanten** oder **Brillanten von Austrich** in Paris (*imitation de diamant, pierres d'Autriche*) fanden Heeren [1]) und Köttig [2])

	Heeren.	Köttig.
Kieselerde	41,2	38,8
Bleioxyd	50,4	53,0
Kali und Natron	8,4	8,2
Thonerde u. Eisenoxyd	—	Spuren
	100,0	100,0

Als Kieselerde wählt man Bergkrystall, reinen Quarzsand oder Feuerstein. Der Sand muß mit Salzsäure und hierauf mit Wasser gewaschen werden. Das Kali wird durch Alkohol gereinigt oder in Gestalt von Salpeter angewendet. Der im Handel vorkommende Borax, namentlich der holländische, giebt ein bräunliches Glas; man nimmt daher krystallisirte Borsäure. Das Bleioxyd wird als Mennige angewendet. Zum Schmelzen wendet man hessische Tiegel an. Oefters wird die Masse zwar bräunlich oder gelblich von dem Schmelztiegel. Bei Porzellantiegeln ist zwar dieser Uebelstand nicht zu fürchten, sie zerbrechen und zerspringen dagegen sehr oft und sind zu durchdringlich. Zum Erhitzen der Tiegel benutzt man einen Töpfer- oder Porzellanofen; die Tiegel bleiben ungefähr 24 Stunden im Feuer. Je ruhiger und anhaltender die Schmelzung ist, desto mehr Festigkeit und Schönheit erlangt der Straß.

Douault erhielt durch Anwendung folgender vier Mischungen einen guten Straß:

	I.	II.	III.	IV.
Bergkrystall	300	—	300	—
Sand	—	300	—	300
Mennige	470	—	462	.
Bleiweiß	—	514	—	512
Aetzkali	163	96	168	96
Borax	22	27	18	27
Arsenige Säure	1	1	0,5	1

Der Straß, welchen man mittelst Bergkrystall erlangt, ist, wie die Erfahrung gezeigt hat, fester als der mit Sand und Feuersteinpulver dargestellte; er ist aber zu farblos und eignet sich deshalb nicht für die mittlern und kleinen Steine, weil diese den ächten weniger ähnlich sind, auch weniger Feuer haben, als jene, deren Substanz eine lichtgelbe Farbe hat. Diese Farbe verschwindet beim Zertheilen und Schneiden der Steine.

---

1) **Heeren** (1845), Dingl. polyt. Journ. XCVIII. p. 332.

2) **Köttig** (1845), Dingl. polyt. Journ. XCVI. p. 252.

§. 262.

Durch Färben des Straß will man die in der Natur vorkommenden Edelsteine nachahmen. Hauptbedingung ist dabei die größtmöglichste Aehnlichkeit mit den natürlichen Edelsteinen. Daraus ergiebt sich, daß nicht allein die Farben, sondern auch deren Intensität bei der Fabrikation von Straß genau vorgeschrieben ist. Die Materialien müssen fein gepulvert und dann durch wiederholtes Sieben aufs Vollkommenste mit einander gemengt werden. Um die Masse ohne Streifen und Blasen gleichförmig geschmolzen zu erhalten, müssen die sorgfältig gemengten Materialien in den besten Tiegeln bei allmälig verstärktem Feuer geschmolzen werden. Ist die höchste Temperatur erreicht, so muß dieselbe gleichmäßig erhalten und die Masse 24 — 30 Stunden lang im Feuer gelassen werden, damit sich die Masse zugleich abkühle.

Topas wird erhalten aus

weißem Straß	1000
Antimonglas [1])	40
Goldpurpur	1

Das Antimonglas (Antimonoxysulfuret) muß durchscheinend und von lichter Bronzefarbe sein. Auch mit Eisenoxyd läßt sich Topas erhalten:

Straß	1000
Eisenoxyd	1

Rubin läßt sich aus der Topasmasse darstellen, indem man 1 Th. derselben mit 8 Th. Straß in einem hessischen Tiegel schmilzt und die Temperatur des Ofens dreißig Stunden lang erhält. Einen weniger schönen Rubin erhält man aus

Straß	1000
Mangansuperoxyd	25

Schrader erhielt mit nachstehender Mischung einen vollkommen reinen Rubin:

Bergkrystall	1000
Calcinirt. kohlens. Natron	500
Gebrannt. Borax	400
Mennige	400
Salpeter	300
Goldpurpur	30
Grauspießglanzerz (SbS_3)	16
Braunstein (MnO_2)	16

Smaragd ist am leichtesten darzustellen. Folgende Mischung ist zur Nachahmung des natürlichen Smaragdes sehr geeignet:

---

[1]) Das Antimon- oder Spießglanzglas ist ein Oxysulfuret des Antimons, das man erhält, indem man Antimonsulfuret (SbS_3) mit Antimonoxyd (SbO_3) zusammenschmilzt.

Straß	1000
Kupferoxyd	8
Chromoxyd	0,2

Durch größern Zusatz von Kupferoxyd und Chromoxyd und indem man zugleich etwas Eisenoxyd zusetzt, läßt sich die grüne Nüance abändern und ein dunklerer Smaragd erzeugen, welcher Aehnlichkeit mit dem Peridot hat.

Saphir wird erhalten aus

Straß	1000
reinem Kobaltoxyd	15

Nach Schrader aus

	I.	II.	III.
Bergkrystall	750	500	750
calcinirter Soda	360	250	360
gebranntem Borax	120	200	60
Mennige	120	100	60
Salpeter	60	40	30
kohlensaur. Kobaltoxydul	1	0,25	—
kohlensaur. Kupferoxyd	—	15	30

Amethyst wird mit folgender Mischung dargestellt:

Straß	1000
Mangansuperoxyd	8
Kobaltoxyd	5
Goldpurpur	0,2

Aquamarin oder Beryll aus

Straß	1000
Antimonglas	7
Kobaltoxyd	0,4

Karfunkel oder syrischer Granat aus

Straß	1000
Antimonglas	500
Goldpurpur	4
Mangansuperoxyd	4

Nach Schrader erhält man Granat aus

Bergkrystall	550
calcinirt. Soda	180
gebrannt. Borax	135
Mennige	90
Salpeter	40
Braunstein	5
Eisenoxyd	3

Der Lasurstein (lapis lazuli) wird durch Kobaltfluß mit einem trübenden Zusatz nachgeahmt:

Bergkrystall	360
Calcinirt. Soda	120
Gebrannt. Borax	90
Mennige	60
Salpeter	25
Knochenerde	60
Kohlensaur. Kobaltoxydul	2

Opal erhält man mit folgender Mischung:

Bergkrystall	540
Calcinirte Soda	180
Gebrannt. Borax	120
Mennige	90
Salpeter	30
Goldpurpur	15
Knochenerde	0,1
Chlorsilber	2

Es ist leicht einzusehen, daß die Herstellung von künstlichen Edelsteinen, was die zum Färben angewendeten Metalloxyde betrifft, noch keineswegs ihre Vollendung erreicht hat. Wenn man anstatt oder neben dem Bleioxyde Wismuthoxyd, Zinkoxyd, kohlensauren Baryt und kohlensauren Strontian, neben den kieselsauren und borsauren Salzen auch phosphorsaure und Fluormetalle anwenden würde, so ließen sich ohne Zweifel mannichfache brauchbare und werthvolle Gläser herstellen. Ganz dasselbe läßt sich auch auf die färbenden Metalloxyde beziehen. Durch die Ausbildung der Löthrohrprobe durch Plattner, Scheerer, Kerl u. A. hat man eine große Anzahl von prachtvoll gefärbten Glasperlen kennen gelernt, deren Nüance eine andere ist, je nachdem reducirende oder oxydirende Einwirkung vorhanden ist. Die Fabrikation der künstlichen Edelsteine und die der gefärbten Gläser überhaupt hat von der Existenz gewisser färbender Metalloxyde noch keine Notiz genommen, sonst würde man sich nicht erklären können, warum Wolframsäure, Molybdänsäure, Titansäure, Chromsäure (nicht Chromoxyd) und Chromoxydul, Schwefelnatrium, Kohle u. s. w. bis jetzt noch keine Anwendung fanden.

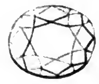
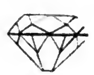
§. 263.

Bei den künstlichen Edelsteinen seien die vorzüglichsten gegenwärtig üblichen Schleifformen von Edelsteinen überhaupt nach Prof. Erdmann angeführt.

a) Der Brillant (Fig. 101) besteht aus dem Obertheile oder der Krone (pavillon, dessus), welcher aus der Fassung vorsteht, dem Untertheile (culasse, dessous) und der Einfassung (feuillette); die Krone besteht aus der obern Tafel und einer Anzahl von Facetten. Die kleine, mit

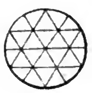
der Tafel parallele Fläche des Untertheils heißt Calette (collet). Die nur auf der obern Seite als Brillanten geschliffenen Steine heißen Halbbrillanten (brillonets, demi-brillants).

Fig. 101.

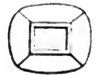
b) Die Rosette (Raute oder Rose, rose) (Fig. 102) ist unten durch eine ebene Fläche begrenzt, auf welcher eine Pyramide, aus zwei übereinanderstehenden Reihen von Facetten gebildet, sich erhebt.

Fig. 102.



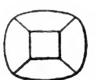

c) Der Tafel- oder Dünnstein (taillé en table) (Fig. 103) hat acht Facetten.

Fig. 103.



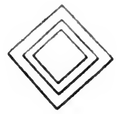

d) Der Dickstein (pierre epaisse) (Fig. 104), eine gegenwärtig nicht mehr gebräuchliche Form, ist ein abgestumpftes Octaëder.

Fig. 104.



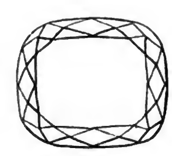
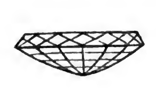
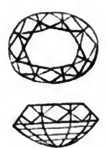

e) Der Treppenschnitt (taille à degré) (Fig. 105) wird von langen und schmalen Flächen gebildet, welche treppenartig nach der Tafel und der Calette hin sich abstufen. Der Treppenschnitt findet besonders bei gefärbten Steinen Anwendung.

Fig. 105.



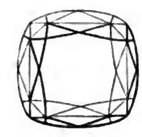
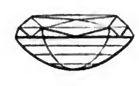

f) Der gemischte Schnitt (taille à facettes dessus) (Fig. 106), eine Combination von Brillant mit Treppenschnitt, in welcher das Obertheil Brillantfacetten, das Untertheil den Treppenschnitt zeigt.

Fig. 106.

g) Der Schnitt mit verlängerten Brillantfacetten (taille à dentelle en dessus) (Fig. 107), am Untertheile Treppenschnitt, am obern in die Länge gezogene Brillantfacetten.

Fig. 107.

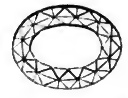
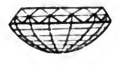
h) Der Tafelschnitt (Fig. 108) mit einer flachen oder converen Tafel und einer oder zwei Reihen Facetten im Umkreise (Siegelsteine).

Fig. 108.




i) Der Schnitt mit doppelten Facetten (taille à doubles facettes) (Fig. 109), am Untertheile Treppenschnitt, der obere Theil aus zwei Reihen Facetten gebildet.

Fig. 109.

k) Der muschlige Schnitt (en cabochon), wobei der Stein entweder planconver oder biconver geschnitten ist, eignet sich für halbdurchsichtige Steine oder für solche, welche ein besonderes Farbenspiel zeigen. Die ge=

ringste Wölbung (Fig. 110) heißt goutte de suif. Sind an den en cabochon geschnittenen Steinen zwei Reihen Doppelfacetten angebracht wie

Fig. 110.

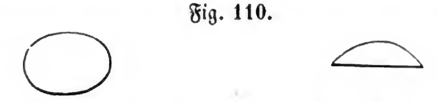


Fig. 111, so entsteht cabochon en dentelle und Fig. 112 cabochon facetté à sa base et chèvé.

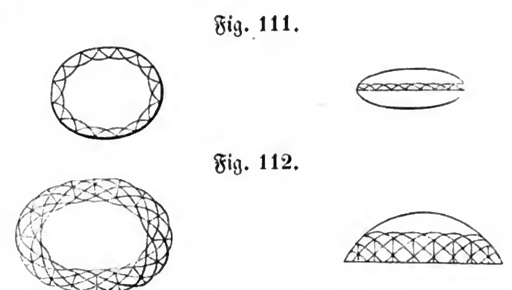


Fig. 111.

Fig. 112.

Bei sehr düsteren en cabochon geschliffenen Steinen kann man das Feuer erhöhen, wenn man die untere Fläche aushöhlt (ausschlägelt).

Wenn es die Fassung der künstlichen Edelsteine gestattet, so hilft man dem Mangel an Härte dadurch ab, daß man dieselben mit einer dünnen Platte eines natürlichen Edelsteins bedeckt (doublirt) und beide Stücke mit Hülfe von Terpentin oder Mastirkitt auf einander klebt.

Ein sehr einfaches Mittel, künstliche Edelsteine von natürlichen zu unterscheiden, hat man in dem verschiedenen Lichtbrechungsvermögen dieser Körper. Bringt man z. B. einen ächten Edelstein in Olivenöl und setzt dazu nach und nach in kleinen Portionen Cassiaöl oder Sassafrasöl, bis die Mischung dasselbe Lichtbrechungsvermögen hat wie der Stein, was daran zu erkennen ist, daß man den Stein nicht mehr wahrnimmt, so hat man eine Probeflüssigkeit, die zur Prüfung aller Steine gleicher Art aufbewahrt wird. Ein künstlicher Edelstein giebt sich als solcher in der Flüssigkeit dadurch zu erkennen, daß er sichtbar bleibt. Daß für jede Art Edelsteine eine besondere Mischung hergestellt werden muß, liegt auf der Hand.

§. 264.

III. Gefärbtes Glas und Glasmalerei.

Gefärbtes Glas.

Der Gebrauch des gefärbten Glases war den Alten viel bekannter als der des weißen Glases. Gefärbt sind die ältesten Gläser, welche man unter den ägyptischen Antiquitäten gefunden hat. Nach der Aussage von Lucius Annäus Seneca soll Demokrit, der Abderit (im 5. Jahrhundert v. Ch.), die Kunst, den Smaragd künstlich nachzubilden, erfunden haben, und Theophrast (um 300 v. Ch.) gedenkt der Färbung des Glases durch Kupfer. Bei Beginn unserer Zeitrechnung werden gefärbte Glasflüsse sehr oft erwähnt, und Plinius sagt ausdrücklich [1]), daß man Glas von allen Farben anfertige, er bemerkt ferner, daß es auch ein undurchsichtiges, roth gefärbtes Glas — das Hämatinon — das durch Pettenkofer's Bemühungen wieder ans Licht gezogen wurde, gäbe. Agricola (1530) in seiner *Res metallica*, Porta (1567) in seiner *Magia naturalis* und Libavius (1595) in seiner Alchymia bestimmten genauer und zuverlässiger als alle frühern Forscher, durch welche Metallsubstanzen dem Glase gewisse Färbungen ertheilt werden könnten [2]).

Bei den gefärbten Gläsern unterscheidet man solche, die durch ihre ganze Masse hindurch gefärbt sind und solche, bei denen ein ungefärbtes Glas mit einer Schicht des gefärbten Glases überzogen ist. Letzteres Glas heißt Ueberfangglas (verre doublé). Die letztere Methode der Darstellung von gefärbten Gläsern wendet man bei solchen Metalloxyden an, welche wie das Kupferoxydul, Kobaltoxydul, Goldoxyd, zum Theil auch das Manganoxyd die Glasmasse so intensiv färben, daß dieselbe schon bei geringer Dicke fast undurchsichtig erscheint. Indem die dünne Schicht des gefärbten Glases stellenweise hinweggeschliffen wird, erhält man eine jetzt sehr beliebte Verzierung geschliffener Glaswaaren.

Die Herstellung des Ueberfangglases (Tafelglas und Hohlglas) geschieht auf folgende Weise: Man bringt in den Ofen zwei Glashäfen, in dem einen bleihaltiges Glas, in dem andern das gefärbte Glas, das zum Ueberfangen dienen soll. Wir wählen als Beispiel durch Kupferoxydul roth gefärbtes Glas, bestehend aus bleihaltigem Glase, Kupferoxydul und Zinnoxydul. Letzteres schützt das Kupferoxydul vor seiner Oxydation zu Oxyd,

---

1) Plinius, Historia naturalis Lib. XXXVI. 67.

2) Reiches Material zum Studium der Kenntniß der Alten bezüglich der gefärbten Gläser findet sich in Peter le Vieil: Die Kunst auf Glas zu malen, Nürnberg 1779, Bd. I. p. 40; Bd. II. p. 2 u. ff.

welches das Glas grün färben würde. Zusatz von etwas Eisenoxydul macht das Glas scharlachroth. Der Glasmacher taucht die Pfeife zuerst in das rothe Glas, jedoch so, daß nur wenig Glasmasse an der Pfeife hängen bleibt, darauf in das weiße Glas, von welchem so viel herausgenommen wird, als zur Herstellung der Walze oder des Cylinders erforderlich ist. Die Glasmasse wird dann wie gewöhnlich aufgetrieben und in Tafelglas umgewandelt.

Behufs des Ueberfangens von Hohlglas verarbeitet man das rothe Glas in dem Hafen zu überzollstarken Zapfen, welche nun bei der Arbeit im Glasofen so weit erhitzt werden, daß man davon Stücke mit der Scheere abschneiden kann. Man unterscheidet Ueberfangen von Außen und Ueberfangen zwischen zwei Schichten. Im ersteren Falle wird ein weißer Glasklumpen an die Pfeife genommen und mittelst eines flachen eisernen Werkzeuges, des Streicheisens, das abgeschnittene Stück rothen Glases durch Streichen und Anwärmen so gleichförmig als möglich ausgebreitet. In dem zweiten Falle wird nur eine sehr kleine Menge weißen Glases herausgenommen, auf dieser das rothe Glas ausgebreitet und über diesem durch Eintauchen in weißes Glas ein genügend großer Glasklumpen gebildet. Wird nun der Kolben aufgeblasen, so dehnen sich beide Gläser gleichmäßig aus.

Um den Effect zu steigern, wählt man als Grundlage zum Ueberfangen emailähnliches oder anders gefärbtes Glas. Bei der Fabrikation von Ueberfanggläsern ist es von Wichtigkeit, daß Grundlage wie Ueberfangglas eine wesentlich gleiche Zusammensetzung und dadurch bedingte gleiche Ausdehnungscoëfficienten haben, außerdem kann leicht ein Ablösen oder Abspringen der gefärbten Schicht stattfinden.

§. 265.

Rothe farbige Gläser erzeugt man durch Goldpurpur (Bd. I. p. 519), durch Kupferoxydul u. durch Eisenoxyd.

Vermittelst Goldpurpur wird das Gold- oder ächte Rubinglas erzeugt. Durch Zusatz von Silber und Antimonpräparaten lassen sich fast alle Nüancen des Rothen vom Rosa bis zum Purpurroth hervorbringen. Man war lange Zeit hindurch der Meinung, daß das Rubinglas durch kein anderes Goldpräparat als durch Goldpurpur erzeugt werden könne. Fuß hat jedoch vor etwa zwanzig Jahren gezeigt, daß man ein eben so gutes Rubinglas erhalte, wenn man den Satz oder vielmehr den dazu angewendeten Sand mit einer Lösung von Goldchlorid befeuchte. Auf der Josephinenhütte zu Warmbrunn in Schlesien wird unter der Leitung des bekannten Glastechnikers Pohl das Rubinglas nach folgender Vorschrift bereitet:

46 Th. Quarzsand mit einer Auflösung von 8 Dukaten in Königswasser befeuchtet,
12 „ Salpeter
12 „ Borax
1 „ Mennige
1 „ arsenige Säure.

Wenn das durch Zusammenschmelzen vorstehenden Satzes erhaltene Goldglas rasch erkaltet, so ist es, ebenso wie das Kupferoxydulglas, farblos. Wird es darauf gelinde erwärmt, jedoch nicht bis zum Erweichen, so entwickelt sich plötzlich die prachtvolle Rubinfarbe. Man nennt diesen Vorgang das Anlaufen des Glases; es findet eben so gut im Sauerstoffgas, als im Wasserstoff- und Kohlensäuregas statt. Splitgerber ist der Ansicht, daß das farblose Goldglas Goldoxydsilicat enthalte, welches beim Erhitzen in Goldoxydulsilicat verwandelt werde, durch dessen stark färbende Kraft selbst bei einer geringen Menge eine dunkle Farbe im Glase hervorgebracht werden könne. Wenn nun in der That Goldoxydsilicat in dem farblosen Rubinglase existiren sollte, so sieht man nicht den Grund ein, warum dasselbe bei einer weit niedrigeren Temperatur, als zu seiner Erzeugung nothwendig ist, Sauerstoff verlieren und sich in Goldoxydulsilicat verwandeln sollte. Es scheint weit natürlicher, mit H. Rose in dem farblosen Goldglase ein Silicat des Goldoxyduls anzunehmen, das wie der Goldpurpur in Verbindung mit andern Silicaten eine hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen kann und diese zu seiner Bildung fordert. Wird ein solches farbloses Silicat von Neuem erwärmt und zwar bis zu einer Temperatur, die niedriger ist als die, bei welcher es erzeugt worden ist, so scheidet sich ein Theil des Goldoxyduls aus, welcher in kleiner Menge eine große Menge Krystallglas dunkelrubinroth zu färben im Stande ist. Wenn das durch Anwärmen roth gewordene Goldglas einer noch stärkern Hitze ausgesetzt wird, bei welcher es weich wird, ohne zu schmelzen, so wird es leberbraun und undurchsichtig. Dies rührt offenbar davon her, daß das durch Anwärmen frei gewordene Goldoxydul sich zu Metall reducirt, was bei dem an Kieselsäure gebundenen Goldoxydul selbst bei der Schmelzhitze nicht stattfinden kann. Ob das leberige Goldglas in der That metallisches Gold enthalte, wird sich dadurch nachweisen lassen, daß man solches durch Quecksilber auszuziehen versucht.

In einem zur Emailmalerei bestimmten venetianischen Rubinglase fand Robert Böhme:

Gold	0,0492
Zinnoxyd	0,6900
Eisenoxyd	2,2000
Bleioxyd	22,3000
Magnesia	0,5000

Kalk	3,8000
Natron	5,7960
Kali	6,7000
Kieselsäure	58,9800
Arsenige Säure	Spuren
	100,0000

§. 266.

Das zur Herstellung des Kupferoxydulglases dienende Kupferoxydul wird durch Glühen von Kupferabschnitzeln dargestellt, oder es wird dazu der Kupferhammerschlag benutzt, welcher zum großen Theil aus dieser Oxydationsstufe besteht. Als Basis benutzt man bleihaltiges Glas, zu welchem man etwa 3 Proc. Kupferoxydul setzt. Da letzteres große Neigung hat, in Kupferoxyd überzugehen und dadurch das Glas grün zu färben (das Durchgehen des Glases), sind geringe Mengen reducirender Mittel anzuwenden, man verwendet hierzu Eisenhammerschlag, Eisenfeile, Ruß, Weinstein oder das Polen mit frischem Holze. Das Kupferglas ist nach dem Erkalten farblos mit einem Stich ins Grünliche. Durch das Anlaufen entsteht auch hier erst die rothe Farbe.

Nach Leykauf erhält man ein schönes Purpurglas durch Zusammenschmelzen von

Sand	300	Th.
Aetzkali	96	„
Borax	27	„
Bleiweiß	314	„
Grünspan	2—3	„

ein dunkleres Purpurglas erhält man, wenn man anstatt des Grünspans

phosphorsaures Eisenoxydul	2	Th.
Kupferoxyd	1	„

setzt.

Eisenoxyd erzeugt ein häufig angewendetes Roth. Man benutzt es in Gestalt von reinem Oxyd, von Blutstein, Ocker oder Röthel.

Gelb wird hervorgebracht, und zwar topasgelb, durch antimonsaures Kali oder auch Antimonglas. Chlorsilber, borsaures Silberoxyd und Schwefelsilber geben ebenfalls gelb. Uranoxyd giebt grünlichgelb. Ordinäres ins Braunrothe sich ziehendes Gelb wird durch Eisenoxyd erhalten. Dort, wo das Silber nur oberflächlich eine gelbe Farbe erzeugen soll, verwendet man das Chlorsilber als sogenannte Lasurfarbe. Man trägt zu dem Ende auf die Oberfläche der zu färbenden Glasgegenstände einen Teig aus Chlorsilber und Pfeifenthon auf, trocknet den Teig und erhitzt die Gegenstände unter der Muffel, doch so, daß weder das Glas erweiche noch der

Teig auf dem Glase anschmelze. Nach dem Erkalten wird der Ueberzug abgenommen und man findet dann das Glas bis zu einer gewissen Tiefe citronengelb gefärbt.

Blau wird erzeugt durch Kobaltoxyd, seltner durch Kupferoxyd; Grün durch Chromoxyd, Kupferoxyd und endlich Eisenoxydul, welches letztere indessen ein Grün von wenig Feuer und Reinheit liefert; Violett durch Manganoxyd (Braunstein und Salpeter); Schwarz durch viel Eisenoxydul, namentlich mit einem Zusatze von Kupferoxyd, Braunstein und Kobaltoxydul; ein schöneres Schwarz erhält man durch Iridiumsesquioxyd.

Interessant ist die Wirkung der Schwefelalkalien auf die Farbe des Glases. Früher war man der Ansicht, daß in dem gelben Glas, welches man erhält, wenn man eine verkohlbare Substanz, z. B. Weinstein, Birkenholz ꝛc. zum gewöhnlichen weißen Glase mischt, die entstehende gelbe Färbung von der Kohle herrühre. Splitgerber hat dagegen gezeigt, daß diese gelbe Farbe vom Schwefel herrührt, welcher aus den die angewandte Potasche und Soda verunreinigenden schwefelsauren Salzen stammt. Dieses gelbgefärbte Glas wird bei einem schwachen Rothglühen immer dunkler und undurchsichtiger, bis es in sogenanntes schwarzes Glas übergegangen ist. Wird dieses möglichst undurchsichtig gewordene Glas einem höhern Hitzegrad ausgesetzt, so wird es wieder durchsichtig und man erhält wieder die ursprüngliche Färbung. Und wiederum etwas erhitzt, wird es wieder dunkler gefärbt. Der Vorgang bei dieser merkwürdigen Farbenveränderung des gelben Glases besteht wol darin, daß bei einer Temperaturerhöhung der Schwefel zuerst in die rothe und dann in die schwarze Modification übergeht. Beim beginnenden Schmelzen des Glases wird die Ausscheidung des schwarzen Schwefelmetalls aber von der Masse wieder aufgelöst und dasselbe in die gelbe Modification zurückgeführt.

§. 267.

Glasmalerei.

Schon in sehr früher Zeit versuchte man farbige Gläser zu Figuren und andern Gegenständen zusammenzusetzen, gerade so wie man es bei den römischen Fußböden mit farbigen Steinen zu thun gewohnt war. So entstanden die ältesten Glasgemälde, welche in der That Glasmosaiken, Umrisse in Blei mit farbigen Gläsern ausgefüllt, waren. Die erste Spur derselben finden wir in einem deutschen Kloster zu Tegernsee in Bayern in den Jahren 983 — 1001, dem damals Abt Gozbert vorstand. Die Glasmalerei schwang sich nun in und von Deutschland im Laufe des Mittelalters zur höchsten Vollkommenheit empor und verbreitete sich durch ganz Europa, besonders als im

13. Jahrhundert an die Stelle der romanischen Bauart die germanische trat. Bis dahin kannte man meist nur Rundbogenfenster von mäßiger Größe, die nicht durch Glasgemälde verdunkelt werden durften. Seit dem 13. Jahrhundert, als die gothische Baukunst alle müßigen, nicht tragenden Mauermassen aufhob, gediehen die Fenster, die häufig den ganzen Raum zwischen den Pfeilern ausfüllten, zu einer oft kolossalen Größe, die ein zu grelles Licht in die Kirche gesendet hätten, wenn sie nicht gleichsam mit Glasteppichen behängt worden wären.

Wenn sich die Kunst bis dahin meist mit Ornamenten begnügt hatte, so versuchte sie es nun ganze Figuren zusammenzusetzen. Mit dem 15. Jahrhundert veredeln sich die sonst steifen und schroffen Figuren immermehr, und es werden ganze Reihen geistlicher und weltlicher Geschichten in Glasmalereien dargestellt, so z. B. in der Sebaldus- und Lorenzkirche in Nürnberg durch die Glasmalerfamilie H i r s c h v o g e l. So blühte sie noch nach dem Ende des Mittelalters das ganze 16. Jahrhundert fort, bis sich die Glasmaler die Aufgabe stellten, die Effecte und die Beleuchtung des Oelgemäldes auf Glas anzuwenden. Dieser Epoche des Mißverstandes gehören die berühmten französischen und niederländischen Glasmaler des 16. Jahrhunderts an. Als man sich endlich von der Unmöglichkeit, die Oelmalerei nachzuahmen, sattsam überzeugt, kam die Glasmalerei dermaßen in Verfall, daß alle ihre Werkstätten sich schlossen.

Die alte Kunst der Glasmalerei mußte wieder auferstehen, und dies geschah in Bayern am Anfang dieses Jahrhunderts durch Frank aus Nürnberg und dann durch König Ludwig, der die ersten zarten Keime derselben pflegte. Seitdem ist sie in neuer, ja in künstlerischer und technischer Hinsicht sogar in größerer Herrlichkeit erstanden, als dies im Mittelalter der Fall war. Leider treten nur die neuern Productionen in ihrer Anwendung zu Kirchenfenstern durch Pracht und Fülle der Farbe allzu sehr hervor, als sei das Gotteshaus nur der Glasmalerei wegen da, wogegen die Fenster des Mittelalters mehr den bescheidenen Charakter einer bloßen Verzierung beanspruchen. Häufig stehen sie mit dem erhabenen Stile der Architektur nicht in so hohem Einklange wie die Malerei des Mittelalters, sondern eher durch peinliche Vollendung und fast kleinliche Behandlungsweise zum Ganzen in geistigem Widerspruch.

Das Wesen der G l a s m a l e r e i läßt sich in der Kürze auf folgende Weise ausdrücken. Wenn leicht schmelzbare, durch Metalloxyde gefärbte Glasflüsse in fein geriebenem Zustande auf eine Glasfläche aufgetragen werden, so können sie bei mäßiger Hitze, bei der die Glastafel noch nicht zum Schmelzen kommt, dergestalt eingeschmolzen werden, daß sie eine höchst dauer-

hafte Malerei von ausgezeichneter Wirkung darstellen. Da die farbigen Glasflüsse durchsichtig oder doch durchscheinend sind, so werden alle Glasmalereien auf durchfallendes Licht berechnet, und hierin liegt eben der wesentliche Unterschied zwischen Glas- und andern Malereien. Der Künstler kann ferner beide Glasflächen zugleich benutzen. Die Oberfläche, welche dem Beschauenden zugekehrt ist, enthält die stärksten Schatten. Gewöhnlich trägt man auf diese Seite alle schattirten Farben auf, und bringt dagegen die lichten Partien auf die entgegengesetzte Seite. Die Farben sind Metalloxyde, und zwar zum Theil dieselben, die man auch zum Färben des Straß anwendet.

Da den durch Einbrennen erzeugten Farben die Reinheit und das Feuer abgeht, das namentlich bei größern Glasmalereien zur Hebung des Effects unumgänglich ist, so bedient man sich zu Draperien, für den Himmel u. s. w., wo große gefärbte Flächen erforderlich sind, des farbigen und überfangenen Tafelglases, und bringt durch Einbrennen geeigneter dunkler Farben die nöthigen Schattirungen hervor. Die jetzigen Glasgemälde sind demnach in der That Combinationen von wirklichen Glasmalereien und Glasmosaik. Diesem Kunstgriff allein verdanken die Glasgemälde ihre prachtvolle lebhafte Colorirung.

§. 268.

Die in der Glasmalerei als Farben angewendeten Metalloxyde sind äußerst mannichfaltig. Es ist von Wichtigkeit, die Oxyde chemisch rein darzustellen.

Weiß kommt in alten Glasmalereien fast nie vor, wo Weiß nöthig war, hat man sich mit gutem Erfolge des matt geschliffenen Glases bedient, das mit einem weichen Grau schattirt wurde. In der neuern Malerei wendet man, vorzüglich zum Mischen der Fleischtöne, reines Weiß an. Man benutzt hierzu Zinnoxyd und antimonsaures Kali.

Zu Gelb verwendet man Neapelgelb (Bd. I. p. 517) oder Antimongelb, dann ein Gemenge von Eisenoxyd, Zinn- und Antimonoxyd, von Antimonsäure und Eisenoxyd, oder Chlorsilber oder ein Gemenge von Schwefelsilber mit Schwefelantimon. Chromsaures Bleioxyd und chromsaurer Baryt geben ein nicht durchsichtiges Hellgelb. Uranoxyd wird zu Zwecken der Porcellanmalerei auf folgende Weise dargestellt: Man rührt gemahlene Pechblende ($U_2\ O_3 + U\ O$) mit der Hälfte Schwefelsäure und etwas Wasser in einem Bleigefäße an, fügt Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation hinzu und bringt das Ganze zur Trockne. Man zieht den Rückstand mit Wasser aus und gießt die klare Flüssigkeit in eine Sodalösung. Das entstandene zweifach kohlensaure Natron erhält das Uranoxyd in Lösung; die

filtrirte Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure niedergeschlagen. Der gelbe schwere Niederschlag ist reines Uranoxyd-Natron.

Zu Roth benutzt man reines Eisenoxyd (Wangenroth), Goldpurpur und ein Gemenge von Goldoxyd, Zinnoxyd und Chlorsilber.

Braun erhält man mit Hülfe von Manganoxyd, gelbem Ocker, *Terra di Siena*, Umbra und chromsaurem Eisenoxydul.

Zu Schwarz verwendet man Iridiumoxyd, Platinoxyd, Kobalt- und Manganoxyd, zu Blau Kobaltoxyd oder salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali (Bd. I. p. 508), zu hellern Nüancen ein Gemenge von Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Thonerde, zu Grün Chromoxyd und Kupferoxyd.

Man unterscheidet in der Glasmalerei weiche und harte Glasfarben. Die ersteren, die man auch Lackfarben nennt, sind nicht sehr leichtflüssig und verglasen dergestalt, daß sie aufgestrichenen Lackfarben ähnlich, Glanz und Durchsichtigkeit, aber auch große Weichheit besitzen; man malt mit ihnen nur auf die hintere Seite der Glastafeln. Die Haupteigenschaften der Farben für die vordere Seite der Glastafel, der harten oder auch Schattenfarben, sind Härte und Halbdurchsichtigkeit.

Die Flüsse bestehen aus Kieselerde, Mennige und Borax. Weder bei den Farben noch bei den Flüssen läßt sich ein absolutes quantitatives Verhältniß der Bestandtheile angeben. Die mit dem Flußmittel auf das Innigste gemischte Farbe wird als feinstes Pulver mit einem Bindemittel zusammengerieben, welches aus dem Pinsel fließt, am Glase fest anhaftet und sich im Feuer vollständig verflüchtigt, ohne aufzublähen oder rissig zu werden. Die Glasmaler der frühern Periode wendeten Kandiszucker, Borax oder arabisches Gummi an, auch Zucker und Borax, aber niemals Borax und Gummi. In neuerer Zeit wendet man als Vehikel nur ätherisches Oel und zwar Terpentinöl an, rectificirtes und verdicktes, ersteres nennt man Dünnöl, letzteres Dicköl. Neben dem Terpentinöl benutzt man noch Lavendelöl, Bergamottöl und Nelkenöl.

Auf der Glastafel, auf welcher die Glasmalerei hergestellt werden soll, wird das ganze Bild in seinen Umrissen und Schattirungen mit rother, schwarzer oder brauner Farbe auf der einen Fläche ausgeführt und auf der andern mit den auf die einzelnen Stellen gehörigen Farben illuminirt, oder es wird mit den Glasmalerfarben wie in der Oelmalerei verfahren, oder man combinirt beide Maximen, indem man jede derselben stellenweise, je nach dem beabsichtigten Effecte, Platz greifen läßt. Alle Schatten und die in dunklen Farben ausgeführten Umrisse, so wie das, was man in der Oelmalerei Untermalung nennt, werden auf der vordern, dem Beschauer zugewendeten Fläche ausgeführt; die ganze Stellen illuminirenden Farben und Flüsse, be-

sonders Haupttöne, werden auf der hintern Fläche aufgetragen. Mitteltinten, Uebergänge und Abstufungen werden sowol auf der vordern als hintern Fläche aufgetragen. In einzelnen Fällen trägt man auf beiden Flächen an den sich entsprechenden Stellen Farben auf, um durch den Zusammenklang derselben bei durchfallendem Lichte besondere Nüancen hervorzubringen. So giebt Goldgelb auf der einen Fläche und Purpur auf der andern Scharlach, Blau und Gelb Grün u. s. w.

Bei Ueberfanggläsern kann man dadurch verschiedene Schattirungen hervorbringen, daß man von der gefärbten Glasschicht durch Schleifen mit Smirgel mehr oder weniger nach bestimmten Umrissen hinwegnimmt, oder man schleift die farbige Schicht bis auf das weiße Glas durch und erzielt dadurch farbige Verzierungen auf weißem Grunde. Die so gebildeten weißen Stellen lassen sich auch auf der entgegengesetzten Seite beliebig färben, um verschiedene Effecte hervorzubringen. Ebenso lassen sich durch Bedecken der weißen Fläche eines einseitig überfangenen Glases mit andern Tönen besondere Nüancen herstellen, so gewinnt man eine grüne Nüance, wenn man blaues Ueberfangglas auf seiner weißen Fläche mit gelber Silberfarbe überzieht.

Das Einbrennen der Farben geschah nach der älteren Methode auf die Weise, daß man die Glastafeln mit trockenem Kalkpulver in eine eiserne Pfanne schichtete und diese zum Rothglühen erhitzte. In neuerer Zeit wendet man hierzu Muffelöfen an. Der Boden der Muffel wird etwa einen Zoll hoch mit Kalkpulver bedeckt, darauf kommen vollkommen horizontal die Glastafeln, jedoch so, daß sie weder sich noch die Muffel berühren. Ueber diese Tafeln kommt eine zweite Schicht Kalk, dann wieder Glastafeln u. s. f. bis zur Mitte der Muffel. Das zum Einbrennen der Farben erforderliche Feuer muß auf die Muffel von allen Seiten gleichmäßig einwirken. Glüht die Muffel dunkelroth und zeigen sich auf Probestreifen die Farben eingeschmolzen und tadellos, was nach 6—7stündigem Feuer der Fall zu sein pflegt, so entfernt man das Feuer und überläßt die Muffel der Abkühlung. Nach vollständigem Erkalten entfernt man die Gläser aus der Muffel, reinigt sie mit warmem Wasser und trocknet sie sorgfältig ab.

§. 269.

Email, Beinglas, Reisstein- oder Alabasterglas, Eisglas.

Unter Email versteht man in der Glasfabrikation eine Glasmasse, gleichviel farblos oder gefärbt, welche durch Zinnoxyd undurchsichtig gemacht worden ist. Nach einer ältern Vorschrift stellt man das Email auf folgende

Weise dar: Man oxydirt eine Legirung aus 15 — 18 Th. Zinn und 100 Th. Blei durch Erhitzen bei Zutritt der Luft, pulverisirt das Oxyd und schlämmt es hierauf. Das so erhaltene Gemenge von Zinnoxyd und Bleioxyd (zinnsaures Bleioxyd) wird nun mit einer Glasmasse gefrittet. Die hierzu erforderliche Mischung besteht aus:

Quarzsand	100 Th.
zinnsaurem Bleioxyd	200 „
gereinigter Potasche	80 „

Dieses Gemisch wird in einem Tiegel erhitzt, bis die Masse gefrittet oder höchstens auf der Oberfläche geschmolzen ist. Diese Fritte liefert die Grundlage zu allem Email.

Dumas fand in einer Probe von weißem Email:

Kieselerde	31,6
Kali	8,3
Bleioxyd	50,3
Zinnoxyd	9,8
	100,0

In dem Email soll das Zinnoxyd auch durch Antimonsäure ersetzt werden können, in welchem Falle aber kein Bleioxyd angewendet werden darf. Nach den Versuchen von Clouet geben folgende Verhältnisse ein gutes Resultat:

Weißes Glas	30 Th.
Borax	10 „
Salpeter	2,5 „
Antimonium diaphoreticum ablutum [1])	1,0 „

Eine emailähnliche Beschaffenheit wird dem Glase auch durch Chlorsilber, phosphorsauren Kalk und künstlichen schwefelsauren Baryt ertheilt.

Das bekannte Beinglas, ein milchweißes, schwach durchscheinendes Glas, enthält phosphorsauren Kalk in Gestalt weißgebrannter Knochen. Man benutzt es zu Lampenschirmen, Thermometerskalen rc. Man erhält es durch Versetzen von weißem Hohlglase mit 10 — 20 Proc. weißgebrannter Knochen. Das Glas ist nach dem Schmelzen vollkommen klar und durchsichtig, erhält aber die durchscheinende Beschaffenheit und milchweiße Farbe in dem Maße, als es bei dem Verarbeiten mit der Pfeife angewärmt wird. Die milchweiße Farbe tritt um so mehr hervor, je öfter die Anwärmung geschieht. Es lassen sich auf diese Weise die Gläser von einer durchscheinenden

[1]) Wesentlich antimonsaures Kali, durch Erhitzen von 1 Th. metallischem Antimon mit 5 Th. Salpeter und Auswaschen der erhaltenen Masse erhalten.

Opalfarbe bis zum gesättigten Milchweiß färben. Beinglas ist dadurch charakterisirt, daß es das künstliche Licht mit rother Farbe durchläßt.

Ein dem Beinglas ähnliches, aber undurchsichtiges Glas und von weit edlerem Schimmer ist das Alabasterglas oder, weil es dem Reiskorn in seinem optischen Verhalten ähnlich ist, Reis- oder Reissteinglas. Es zeigt nicht den röthlichen Schein des mit Kalkphosphat bereiteten Glases. Das Alabasterglas ist keine eigenthümliche Glasmischung, sondern nur eine eigenthümliche Vorstufe des in der Bildung begriffenen Glases, ein sehr kieselerdereiches, unvollkommen geschmolzenes Glas, dessen Trübung von unaufgelösten Theilen herrührt.

Man wendet bei der Darstellung des Alabasterglases denselben Satz wie zu Krystallglas an; so wie der Satz geschmolzen ist, wird das Glas ausgeschöpft und abgeschreckt. Ist dann eine neue Portion eingeschmolzen, so wird das kalte abgeschreckte Glas darauf gegeben, dadurch die Masse abgekühlt und das niedergeschmolzene Glas bei möglichst geringer Hitze verarbeitet. Die unaufgelösten Theilchen der Glasmasse, welche die Trübung bewirken, dürfen nur mikroskopisch und weder deutlich unterscheidbare Körner noch Bläschen sein. Darin liegt nun die große Schwierigkeit bei der Bereitung des Alabasterglases, weil eben jene Unreinigkeiten eigentlich erst mit der völligen Durchschmelzung und Läuterung der Masse verschwinden.

Man sieht aus dem Vorstehenden, daß thatsächlich zwischen Alabasterglas und Reaumur'schem Porcellan (entglastem Glas; Bd. II. p. 325) kein Unterschied existirt.

Schubarth machte die interessante Beobachtung, daß Alabasterglas durch Kupferoxyd türkisblau gefärbt wird, während ersteres, das Krystallglas, aus einem vollkommen gleichen Satze erzeugt, blaugrün, jedenfalls ganz entschieden grün färbt.

E. Péligot fand (1846) bei der Analyse von Reissteinglas aus Böhmen:

Kieselerde	80,9
Kali	17,6
Thonerde mit Spuren von Eisenoxyd	0,8
Kalk	0,7

Das französische Reissteinglas enthält ziemliche Mengen von Bleioxyd und Kalk. Das böhmische Reissteinglas hat demnach die qualitative Zusammensetzung des Wasserglases, von welchem es sich nur durch einen weit höhern Kieselerdegehalt unterscheidet, welchem es überhaupt seine alabasterähnliche Beschaffenheit und seine Beständigkeit gegen Lösungsmittel verdankt.

Achatglas erhält man, indem man verschieden gefärbte Glasstücke

mit einander bis zum Zähflüssigwerden erhitzt, dann umrührt und die Masse sofort verarbeitet.

Das Eisglas (verre craquelé), eine schöne, gegenwärtig beliebte Glasverzierung, zeigt auf der Oberfläche eine durch natürliche Sprünge hervorgebrachte Zerklüftung. Diese Sprünge werden durch Eintauchen des fertigen, noch glühendheißen Glasgegenstandes in kaltes Wasser erzeugt, durch Anwärmen unschädlich gemacht und durch Aufblasen des Gegenstandes geöffnet, so daß das Ganze das Ansehen einer im Aufthauen begriffenen Eismasse, oder einer zerklüfteten ausgewitterten Felsoberfläche hat. Zuweilen werden die zwischen den Klüften stehen gebliebenen Erhöhungen noch etwas rauh geschliffen.

§. 270.

Hämatinon.

Bei den Alten bezeichnete man mit dem Namen Hämatinon eine zu Prunkgefäßen, Mosaiken 2c. angewendete Glasmasse, welche unter anderm von Plinius erwähnt und ziemlich häufig in den pompejanischen Nachgrabungen gefunden wird. Dieses Glas ist durch eine schöne rothe Farbe, welche zwischen der des Zinnober und der Mennige liegt, charakterisirt. Es ist undurchsichtig, härter als das gewöhnliche Glas, besitzt große Politurfähigkeit, muschligen Bruch und hat ein spec. Gewicht von 3,5. Durch Umschmelzen geht die rothe Farbe verloren und kann durch keinen Zusatz wiederhergestellt werden. Das Hämatinon enthält kein Zinn und außer Kupferoxydul keine färbende Substanz. Pettenkofer stellte das Hämatinon dar durch Zusammenschmelzen von Kieselerde, Kalk, gebrannter Magnesia, Bleiglätte, Soda, Kupferhammerschlag und Eisenhammerschlag. Als ein Theil der Kieselerde in der Mischung durch Borsäure ersetzt wurde, erhielt man eine Masse, welche nach dem Schleifen und Poliren Krystallisationen von großer Schönheit in einem dunkelrothen, fast schwarzen Grunde zeigte. Der bläulich dichroitische Schimmer auf dunklem Grunde ist mit dem Schimmern von Sternen auf nächtlichem Hintergrund zu vergleichen, weshalb Pettenkofer dieser boraxhaltigen Masse den Namen Astralit gab.

Gegenwärtig ist man in der Herstellung des Hämatinon so weit gekommen, daß man diesen Stoff in beliebigen Quantitäten mit Sicherheit erzeugen und daraus unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaßregeln Platten jeder Art gießen und Gegenstände aller Art mittelst der Pfeife blasen kann. Die Masse läßt sich leicht formen, schneiden und schleifen und zeichnet sich durch Festigkeit und Härte aus.

Pettenkofer fand bei der chemischen Analyse von antikem Hämatinon in 100 Theilen:

Kieselerde	49,90
Natron	11,54
Kalk	7,20
Magnesia	0,87
Bleioxyd	15,51
Kupferoxydul	11,03
Eisenoxydul mit Spuren von Manganoxyd	2,10
Thonerde	1,20

Diese Zusammensetzung läßt keinen Zweifel, daß die prächtige Färbung von Kupferoxydul herrührt.

§. 271.

Aventuringlas.

Das Aventurin- oder Avanturinglas, dem Hämatinon sehr nahe stehend, wurde ehedem zu Murano bei Venedig verfertigt und zu Kunst- und Schmucksachen verarbeitet. Es ist eine bräunliche Glasmasse, in welcher krystallinische Flittern von metallischem Kupfer (nach Wöhler, von Kupferoxydul nach Pettenkofer) fein vertheilt sind, welche ihr ein eigenthümliches schillerndes Ansehen geben. Das Aventuringlas ist ziemlich leicht schmelzbar. Es bilden sich zuweilen Kupferschlacken, welche durch ausgeschiedenes metallisches Kupfer viel Aehnlichkeit mit dem Aventuringlas haben. Schnedermann erhielt bei der Analyse einer Probe von Aventuringlas folgende Resultate:

Kieselerde mit Spuren von Zinnoxyd	65,2
Phosphorsäure	1,5
Kupferoxyd	3,0
Eisenoxyd	6,5
Kalk	8,0
Magnesia	4,5
Natron	8,2
Kali	2,1
Schwefelsäure und Thonerde	Spuren
	99,0

C. Kersten in Freiberg analysirte Aventurin aus der Glasfabrik von Bigaglia in Venedig mit folgenden Resultaten:

Kieselsäure	67,3
Kalk	9,0
Eisenoxydul	3,4
Zinnoxyd	2,3
Bleioxyd	1,0

Metallisches Kupfer	4,0
Natron	7,0
Kali	5,3
	99,3

Diese Zusammensetzung stimmt völlig mit der überein, welche schon früher von Péligot in dem Aventurin derselben Fabrik gefunden wurde.

Fremy und Clemandot stellten ein aventurinähnliches Glas, welches reichlich Krystalle von metallischem Kupfer enthielt, dadurch dar, daß sie ein Gemisch von

300 Th. gestoßenen Glases,
40 „ Kupferoxydul und
80 „ Hammerschlag

zwölf Stunden lang schmolzen und die Masse einer langsamen Abkühlung unterwarfen. Die bayerischen und böhmischen Glashütten liefern heutzutage das Aventuringlas so schön als früher die Fabriken in Murano.

Pettenkofer hat Aventuringlas direct aus Hämatinon dargestellt, dadurch, daß er der schmelzenden Hämatinonmasse so viel Eisenfeile zumischte, daß etwa die Hälfte des darin enthaltenen Kupfers reducirt wurde, welches sich nach längerem Schmelzen am Boden des Tiegels zu einem Regulus ansammelt. Frischgeschmolzen ist das Glas tief grünschwarz, beim langsamen Abkühlen geht es in wirkliches Aventuringlas über. Pettenkofer glaubt, und wie es scheint, mit vollkommenem Recht, daß das Aventuringlas ein Gemisch sei von grünem Eisenoxydulglas mit rothen Kupferoxydulkrystallen; durch die complementäre Aufhebung beider Nüancen entsteht der unbestimmte braune Ton des Aventuringlases. Das Eisenoxydul ist deshalb zur Darstellung des Aventuringlases ebenso unentbehrlich und wesentlich, wie das Kupferoxydul, denn das Aussehen des Aventuringlases ist so zu sagen die diagonale Wirkung der optischen Kräfte beider. Man wird deshalb stets Aventurin erhalten, wenn man in einer nicht zu strengflüssigen Glasmasse ein Gemenge von gleichen Theilen Eisenoxydul und Kupferoxydul auflöst und nach erfolgter Auflösung die Glasmasse unter Umständen abkühlen läßt, welche der Entstehung von Krystallen günstig sind. Das Kupferoxydul wird sich beim langsamen Abkühlen als eine krystallinische rothe Verbindung ausscheiden, das Eisenoxydul wird im Glase mit grüner Farbe aufgelöst bleiben.

§. 272.

Glasincrustationen.

Die Glasincrustationen (crystallo-céramie) entstehen, wenn Reliefgegenstände aus schwachgebranntem, unglasirtem weißen Thon zwischen

glühend aufeinander gelegte Bleiglasschichten eingeschlossen werden. Dadurch erhält der Reliefgegenstand das Ansehen, als wenn er von mattem Silber wäre. Dieser silberartige Glanz rührt von einer geringen Menge Luft her, welche sich zwischen der Thonfläche und dem Glas befindet. Die Kunst des Incrustirens wurde vor etwa 70 Jahren von einem böhmischen Glasfabrikanten erfunden und zwar zufällig durch Beobachtung des silberartigen Glanzes eines Thautropfens auf einem filzigen Pflanzenblatte. Es gelang ihm, denselben Effect auch im Glas hervorzubringen.

A. Pellatt wendet bei der Herstellung der Incrustationen folgendes Verfahren an: Die zu incrustirenden Gegenstände werden aus einer Fritte von

Kieselsand	100 Th.
Soda	30 „
kohlensaurem Kalk	10 „

und Wasser geknetet, getrocknet und gebrannt. Sollen die Gegenstände auf irgend einen dichten Glaskörper incrustirt werden, so schöpft man aus dem Glashafen mit Hülfe der Glasmacherpfeife so viel geschmolzenes Glas, als nach der Größe des zu bearbeitenden Gegenstandes erforderlich ist und bringt es auf eine eiserne Platte, um es platt zu drücken und daselbst den Reliefgegenstand, welcher vorher erhitzt wurde, auf die verlangte Stelle aufzulegen. Nachdem dies geschehen, wird eine hinlängliche Menge flüssigen Glases über den Gegenstand getropft oder gegossen, bis es nicht blos die Fläche desselben bedeckt, sondern sich auch hinlänglich über dieselbe hinaus erstreckt. Nachdem es sich gehörig mit dem Glaskörper, auf welchen der Gegenstand eingelassen wurde, vereinigt hat, wird es wieder auf die Platte zurückgebracht und mit einem Messinghammer gerieben oder gedrückt. Ist etwa eine Luftblase in der eingelassenen Reliesfigur zurückgeblieben, dann muß von Neuem erhitzt werden. Aus dem Ofen kommt es dann auf die Platte zurück, wo die ausgedehnte Luft mit Hülfe des Hammers ausgetrieben wird. Nach dem Kühlen wird das Ganze geschliffen und polirt. Hat der Glasüberzug eine passende gelbe Farbe, so erhält der Reliefgegenstand das Ansehen von mattem Golde.

§. 273.

Faden- oder Petinetglas. Reticulirtes Glas.

Filigranglas.

Mit dem Namen Faden- oder Petinetglas (Filigranglas, verre filigrané) bezeichnet man jene Glasarbeiten, deren Körper neben einander

hinlaufende oder scheinbar gewebeartig sich kreuzende, undurchsichtige weiße oder farbige Fäden zeigen. Die Herstellung dieser Glasart beruht im Wesentlichen auf dem Umstande, daß ein kurzer dicker Glasstab ohne Veränderung seiner runden oder eckigen Form im rothglühenden Zustande bis zur Dicke eines Haares und noch feiner ausgezogen werden kann. Bei der Fabrikation von Petinetglas taucht man Stäbe von undurchsichtigem oder farbigem Glase in durchsichtiges Glas und zieht dieselben so dünn, als man sie zu der jedesmaligen Verwendung haben will. Man verbindet auch wol mehrere Stäbe mit einander und zieht dieselben zu einem Faden aus, in welchem mehrere Fäden neben einander herlaufen. Dreht man diesen Faden ähnlich einem Strick, so laufen die darin enthaltenen Streifchen in Schraubenwindungen sich scheinbar kreuzend neben einander her, ganz mit dem Ansehen eines lockern Gewebes (Petinet). Verbindet man eine Anzahl solcher Stäbe zu einem hohlen Cylinder, so hat man ein Gefäß, welches vor der Vollendung noch im Ganzen gedreht werden kann, so daß die einzelnen Fäden abermals Spiralen um den Umfang des Gefäßes bilden. Nimmt man zwei solche Röhren, welche in entgegengesetzter Richtung gedreht sind und in der Größe, daß sie ineinander geschoben werden können, erhitzt dieselben und bildet daraus ein Gefäß, so nimmt dasselbe das Ansehen eines zarten regelmäßigen Gewebes an; da sich aber die Stäbchen nur an den erhabenen Punkten berühren, an den tiefer liegenden Stellen aber etwas Luft eingeschlossen wird, die sich durch die Erhitzung gleichmäßig ausdehnt, so entstehen an den Berührungspunkten runde Luftbläschen, welche wesentlich zur Verschönerung des Effectes des Ganzen beitragen. Diese Luftblasen machen das Wesen des reticulirten Glases aus, welches aus kleinen Luftbläschen gebildete netzförmige Gewebe eingeschlossen enthält.

§. 274.

Millefioriarbeiten.

Das Millefiori (verre mosaique) stellt die bekannten mosaikartigen Glasarbeiten (Briefbeschwerer, Messerschalen, Stockknöpfe u. s. w.) dar, bei denen die mannigfaltigsten farbigen Muster in eine Umhüllung von Krystallglas eingeschlossen sind. Die Herstellung des Millefioriglases beruht ebenso wie die des Petinetglases auf dem Umstande, daß ein Glasstab ohne Veränderung seiner runden oder eckigen Form im zähflüssigen Zustande bis zur Dicke eines Haares und noch feiner ausgezogen werden kann. Rollt man z. B. einen Glasstab von rother Farbe und taucht denselben sodann nacheinander in weißes, blaues und grünes Glas, so wird der Stab auf dem Querdurchschnitte einen rothen Kern mit einem weißen, blauen und

grünen Ringe umgeben zeigen. Wird dieser runde Stab im erhitzten Zustande an den Seiten mit einem eisernen Instrumente regelmäßig eingedrückt, so wird er im Querschnitt einen Stern bilden, der eine rothe Scheibe mit farbigen Zickzacklinien umgeben enthält.

Die Herstellung der Millefioriverzierungen geschieht auf folgende Weise: Man fertigt zuerst sogenannte Elemente, nämlich einfache Anordnungen von verschieden gefärbten und geformten Glasstäben, die dann beliebig combinirt werden können. Zu diesem Behufe nimmt man beispielsweise einen kurzen und dicken Glasstab aus rothem Glase und umgiebt ihn mit sechs Fäden von blauem Glase und formt diese mit Hülfe einer Zange so, daß ihre Querschnitte Dreiecke zeigen. Die Zwischenräume zwischen diesen Fäden füllt man mit mit Zinnoxyd versetztem und daher undurchsichtigem weißen Glase aus, welches die Grundmasse bildet. Das Ganze ist nun mit Hülfe dieser Grundmasse zu einem Stab vereinigt, der alle einzelnen Theile, aber in großem Maßstabe enthält. Wird nun das Stück bis zum Erweichen erwärmt und in die Länge gezogen, bis es nur noch 5 oder 6 Linien dick ist, so werden sich alle Theile des Elementes entsprechend verkleinern, ohne jedoch ihre gegenseitige Lage zu verändern. Der Querschnitt wird daher die ursprüngliche Zeichnung mit großer Regelmäßigkeit und Schärfe zeigen. Dreht man die Elemente während des Ausziehens, so bilden sich Spiralen, welche wieder vielfach abgeändert werden können u. s. f. Das Element wird mittelst Meißel und Hammer in kurze Endchen getheilt.

Bei den einfachen Millefioriarbeiten werden auf einer stark erhitzten Krystallglasplatte von dem Element kurze Theilchen (Scheibchen von 2, 3 — 4 Linien Dicke) zu einem größern Muster zusammengelegt, das durch eine darüber gelegte heiße Krystallglasplatte eingeschlossen wird. Hohle Gefäße, Flaschen und dergleichen werden erst kleiner geblasen, als sie werden sollen, und nachdem die farbigen Scheiben zu Mustern aufgelegt sind, wieder in flüssiges Glas getaucht und fertig geblasen, oder man bringt die Muster wirklich zwischen doppelte Gefäßwände. Eine der beliebtesten Millefioriarbeiten sind die böhmischen kugelförmigen Schwersteine mit eingeschlossenen Blumen oder andern bunten Gegenständen, die man auf folgende Weise herstellt: Nachdem die Elementenscheibchen in der gehörigen Ordnung zusammengelegt sind und dann ein an einer Eisenstange aufgenommener Glasklumpen in zähflüssigem Zustande darauf gedrückt wurde, taucht der Arbeiter das Ganze wieder in die geschmolzene Glasmasse des Hafens, damit sich eine kugelförmige Glasmasse darüber bildet, welche nach dem Erstarren und Abkühlen, wenn es erforderlich erscheint, noch durch Schleifen in die erforderliche Form gebracht wird.

§. 275.

Glasperlen.

Man unterscheidet zwei Arten von unächten Perlen oder Glasperlen (perles artificielles, *artificial pearls*), nämlich massive oder geschmolzene, und hohle oder geblasene. Die erstern führen auch den Namen Venetianer Perlen, weil sie früher vorzugsweise in Venedig gefertigt wurden. Bei der Herstellung der kleinen Venetianer Perlen bedient man sich der in den Glashütten zu Murano verfertigten hohlen Glasstängelchen oder Glasröhrchen (*cannette*), die 2 — 3 Linien dick sind und deren Höhlung ungefähr den dritten oder vierten Theil ihrer Dicke weit ist. Diese Röhren bestehen theils aus weißem und gefärbtem durchsichtigen Glas von allen Farben, theils aus weißem und gefärbtem Beinglas und theils aus mit Zinnoxyd bereitetem Emailglas, welches durch Zusatz färbender Metalloxyde mit allen möglichen Farben versehen werden kann.

Um aus diesen Röhren die Glasperlen zu machen, kommen sie in die Hände eines Arbeiters, der mit einer Art von kleinem Ambos mit scharfer Bahn und außerdem mit einem kleinen Hammer, der ebenfalls eine scharfe Bahn hat, ungefähr wie die bekannten Zuckerhämmer, versehen ist. Er nimmt eine Anzahl Röhren, stößt sie vor den Tisch, damit sie alle gleich weit vorstehen, legt die Enden der Röhren auf die scharfe Kante des Amboses, so daß nur so viel über diese hervorsteht, als die Perlen breit werden sollen; und nun führt er mit kräftigem Zuge die scharfe Bahn des Hammers dicht an der scharfen Kante des Amboses herab. Die abgeschnittenen Stückchen fallen in ein untergesetztes Gefäß. Der Arbeiter rückt nun die Röhren nach, führt einen neuen Hieb und fährt so fort, bis die Röhren in kleine Stückchen zerlegt sind. Die abgeschnittenen Stückchen werden gesiebt. Nun sind die Stückchen aber noch nicht kugelförmig, sondern vielmehr kleine scharfkantige Cylinder, die noch abgerundet werden müssen, weil sie sonst den Faden durchschneiden würden. Zu diesem Zwecke wirft man die Glasstückchen in ein Gefäß, in welchem sich Kohlenpulver befindet und rührt sie darin um, damit ihre Höhlung mit Kohlenpulver sich anfülle und dadurch das Zuschmelzen in der Folge verhindert werde. Darauf bringt man sie in fast bis zum Glühen erhitzte weite eiserne Gefäße mit flachem Boden und rührt sie mit einem eisernen Spatel unablässig um. Die scharfen Kanten der Stückchen erweitern und runden sich durch das beständige Umrühren ab. Sobald dies geschehen ist, läßt man sie abkühlen, wäscht sie in reinem Wasser unter starkem Umrühren und trocknet sie. Auf andern Hütten werden die Glasstückchen in einem über dem Feuer befindlichen kaffeetrommelähnlichen Apparat abgerundet.

Zuletzt werden die fertigen Perlen in Schnüre gefaßt. Zu dieser Arbeit dienen 4—5 Zoll lange, geöhrte Nadeln von solcher Dünne, daß sie mit Leichtigkeit durch die Löcher der Perlen gesteckt werden können; in diese Nadeln werden feine Fäden von ungedrehter, aber etwas geleimter Seide oder feine Aloëfasern eingefädelt. Die Perlen werden in tiefe Schüsseln geschüttet. Die Arbeiterin sticht mit der eingefädelten, etwas gebogenen Nadel in schiefer Richtung in den Perlenhaufen hinein, die Perlen schieben sich auf die Nadel, von der sie dann auf den Faden gelangen, bis die Schnur eine gewisse Länge erreicht hat. Solche Schnüre werden in der Regel zehn mit den Enden zusammengeknüpft.

Man unterscheidet die Venetianer Perlen als *Collane* (schlechtweg *Margherite*), die feinste Sorte, und *Conterie*, die größere Gattung.

§. 276.

Ganz verschieden von den Venetianer Perlen sind die hohlen oder geblasenen Perlen, welche den ächten Perlen in Gestalt, Glanz, Farbe und Glätte sehr nahe kommen und um das Jahr 1656 von einem französischen Paternostermacher Jaquin erfunden wurden. Jaquin bemerkte einmal auf seinem Landgute bei Passy, daß, als Weißfische (Cyprinus alburnus, *ablettes*) mit Wasser gewaschen wurden, aus dem Wasser sich beim ruhigen Stehen ein Bodensatz, aus den Bauchschuppen bestehend, abschied, welcher den schönsten Perlenglanz besaß. Diese Beobachtung war die Veranlassung zur Fabrikation der künstlichen Perlen. Jaquin schuppte die Fische ab und nannte die Mischung der Schuppen mit Wasser orientalische Perlenessenz (Essence d'orient). Anfänglich überzog er damit kleine Kugeln aus Gyps oder einem andern erhärteten Teige. Weil aber dieser Ueberzug beim Erwärmen oder Feuchtwerden sich von dem Kügelchen absonderte, so kam er bald darauf, feine Glaskugeln nach Art der Spiegel inwendig mit der Perlenessenz zu überziehen. So fertigt man noch heute die unächten Perlen.

Die Gestalt der Perlen ist bald kugelrund, bald olivenförmig, bald mandelförmig, bald endlich kreisrund oder platt. Die Perlen werden aus Glasröhren von verschiedener Dicke geblasen; der Perlenbläser hat, bei seiner Arbeit vor der Bläserlampe sitzend, zwei Glasröhrchen und zwar in jeder Hand eines, deren Enden er erweicht und durch Hineinblasen zu Perlen formt. Das Ausbrechen der Oeffnungen bei den feinen Sorten geschieht wechselsweise mit den Röhren selbst, deren eine immer zu diesem Ende an die bereits geformte Perle angeschmolzen wird. Die meisten Perlen werden rund gemacht; die sogenannten Kropfperlen aber erhalten die Aus-

wüchse dadurch, daß der Arbeiter mit dem an dem einen Ende rothglühenden Glasrohre die Perle schnell berührt und so das Hervorragende auswärts zieht oder einzelne Stellen der Glaskügelchen an die Flamme hält und schwach in die Röhre bläst, wodurch kleine Erhöhungen entstehen. Bei ordinären Glasperlen wird das Loch nicht ausgebrochen, sondern es entsteht durch das Blasen selbst; das zweite Loch giebt das Abschneiden der Röhre von der Perle mittelst einer Art Messer (lime), welches dem Schreinerabzieheisen ähnlich ist. Ein geübter Perlenbläser kann täglich 4 — 5000 kleinere Perlen blasen.

Sind die Perlen so weit fertig, so wird ihre innere Fläche mit Perlenessenz überzogen. Man bereitet diese Essenz in Frankreich auf folgende Weise: Der als Rohmaterial verwendete Weißfisch wird in der Seine, Loire, Saone, im Rhein und vielen andern Flüssen Frankreichs gefangen. Es gehören mehr als 4000 Fische dazu, um ein Pfund Schuppen zu erhalten und diese geben noch nicht ganz 8 Loth der Perlenessenz, so daß mithin 18—20,000 Fische zu einem Pfunde dieser Essenz erforderlich sind. Man schuppt blos die weißen silberglänzenden Schuppen von den Fischen ab, weicht sie einige Stunden in frisches Wasser ein, um den an den Schuppen sitzenden Schleim abzusondern, bringt dann die Schuppen in einen Serpentinmörser mit Wasser und reibt sie eine Viertelstunde lang wohl durch; darauf preßt man die Flüssigkeit durch ein leinenes Tuch und läßt sie in Cylindergläsern ruhig stehen. Die Perlenessenz scheidet sich am Boden der Gläser aus; sie wird nochmals mit Wasser ausgewaschen und darauf mit etwas Ammoniak und Hausenblasenlösung gemischt, aufbewahrt. Durch den Zusatz des Ammoniaks soll das Verderben der Flüssigkeit verhütet werden. Die Flitterchen, woraus die Essenz besteht, haben nach den Untersuchungen von Réaumur eine sehr regelmäßige viereckige Gestalt und besitzen eine solche Elasticität, daß sie sich gar nicht in Falten legen lassen; sie eignen sich deshalb ganz vorzüglich, sich dem Glas mit ihrer ebenen silberglänzenden Fläche anzuschmiegen.

Um die Perlen auf ihrer Innenseite mit dieser Essenz zu überziehen, saugt man mit einer zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre etwas Essenz auf, bringt die Spitze in die Oeffnung einer Perle und bläst etwas Flüssigkeit in dieselbe; man bewegt sie dabei nach allen Seiten, damit sie die Perlen überall überziehe, dann mischt man sie in einem mit Pergament überzogenen Siebboden und schüttelt sie beständig, bis sie fast trocken sind. Nun kommen die Perlen in den Trockenraum. Um sie dauerhafter und schwerer und die Perlenmasse an der innern Seite haltbarer zu machen, füllt man sie noch mit Wachs aus. Zu dem Wachs kommt oft Zinnober oder ein gelbes Pigment z. B. Curcuma, um den Perlen einen röthlichen oder gelblichen

Stich zu geben. Die mit Wachs angefüllten Perlen werden durchbohrt und zum Verkaufe auf Fäden gezogen; die größern Perlen werden vorher mit einer kleinen Papierröhre ausgefüttert, damit sich das Wachs nicht an den Reihefaden hänge. In die rothen Perlen, welche die Korallen nachahmen sollen, in die gelben u. s. w. werden mit arabischem Gummi angemachte Farben, in die metallisch glänzenden Marcasit- oder Spiegelperlen eine leichtflüssige Legirung eingeblasen. Solche Perlen werden stärker in Glas gemacht als die Wachsperlen.

Ganz verschieden von den vorstehend beschriebenen Perlen sind die römischen Perlen aus Alabaster, der durch Abdrehen die Perlenform erhalten hat. Sie sind auf der Oberfläche mit Perlenessenz bekleidet.

§. 277.

Hyalographie.

Die Kunst in Glas zu ätzen [1]) ist im Jahre 1670 von dem Nürnberger Künstler Heinrich Schwankhardt (oder Schwanhard) erfunden worden. Ferner versuchte im Jahre 1725 ein Dr. Matthäus Pauli aus Dresden, aus Salpetersäure und Flußspath ein Aetzmittel für Glas herzustellen. Da jedoch die Ursache und der Vorgang bei dem Glasätzen erst ein Jahrhundert später bekannt wurde, so läßt sich annehmen, daß das Verfahren der Glasätzung ein Geheimniß der Erfinder blieb. Eine rationelle Darstellung der ätzenden Substanz aus dem Flußspath versuchte erst Marggraf, indem er gepulverten Flußspath mit Schwefelsäure destillirte. Die Natur der flüchtigen Substanz — Flußsäure — erkannte erst Scheele [2]) im Jahre 1780. Das Aetzen des Glases geht auf folgende Weise vor sich: Ueberzieht man Flußspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich beim Erwärmen Fluorwasserstoffsäure Fl H, welche, wenn sie mit Glas zusammenkommt, sich mit der Kieselerde des Glases umsetzt zu Fluorsilicium $Si\ Fl_3$, welches zum größten Theile entweicht, und zu Wasser. Auf den angegriffenen Stellen bleiben die übrigen Bestandtheile des Glases als ein lockeres Pulver zurück, welches mit Leichtigkeit hinweggenommen werden kann. Die Eigenschaft der Flußsäure, Glas zu ätzen, wurde schon längst angewendet, Glasplatten zu mattiren, ferner von den Goldarbeitern benutzt, um jedes Email von fertigen Arbeiten zu entfernen, endlich auch, um Porcellangegenstände, welche während des Brennens zufällig an unrechten Stellen einen Glanz erhalten hatten, wieder matt zu machen.

[1]) J. Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen, Bd. III. p. 346.
[2]) Abhandlungen der schwed. Akademie XXXIII. p. 122.

Die erste Idee, auf Glasplatten zum Abdrucken sich eignende Zeichnungen einzuätzen, rührt von Hann [1]) zu Warschau (1829) her. In neuerer Zeit (1844) ist der Glasdruck oder die Hyalographie von Böttger in Frankfurt und C. Bromeis in Marburg wieder angeregt und in der k. k. Staatsdruckerei in Wien weiter ausgebildet worden. Das in der erwähnten Anstalt befolgte Verfahren der Hyalographie ergiebt sich aus Nachstehendem: Man stellt die zum Glasätzen erforderliche Flußsäure auf die gewöhnliche Weise durch Erhitzen eines Gemenges von

1 Th. Flußspathpulver mit
2 „ Schwefelsäure

in bleiernen Retorten und Auffangen der sich entwickelnden Dämpfe in einer Vorlage aus Blei dar. Die erhaltene Flußsäure bewahrt man gewöhnlich in gut verschlossenen Bleigefäßen auf, die zweckmäßig innen mit Blei überzogen sind. Auch Flaschen aus Guttapercha sind zum Aufbewahren der Säure verwendbar.

Zu Aetzungen in Glas läßt sich der gewöhnliche Aetzgrund für Metalle (Bd. I. p. 391) nicht wol verwenden, da er durch die Flußsäure von der Glasplatte abgelöst wird. Nach der Methode von Piil besteht der zweckmäßigste Radirgrund für Glas aus einer Auflösung eines geschmolzenen Gemenges von Asphalt und Wallrath in Terpentinöl (Strichgrund) oder eines Gemenges von 1 Th. Asphalt mit 1 Th. Colophonium und so viel Terpentinöl, bis die Masse ungefähr Syrupconsistenz erhält (Deckgrund). Die zu ätzende Glasplatte wird mit dem Aetzgrund überzogen, mit einem Wachsrande oder mit in Wachs getauchten Holzleisten umgeben, damit man die flüssige Flußsäure aufgießen kann, welche man so lange einwirken läßt, bis die feinsten Striche die hinreichende Tiefe erlangt haben. Man entfernt hierauf die Flußsäure, wäscht die Glasplatte mit Wasser, trocknet sie sorgfältig, überzieht die hinreichend tief geätzten Stellen mit Aetzgrund und läßt auf die noch tiefer zu ätzenden frische Flußsäure einwirken, wodurch bei regelrechter Wiederholung eine genügende Abstufung in der Tiefe der einzelnen Striche erzielt werden kann.

Während Bromeis und Böttger angeben, daß bei der vollkommenen Gleichmäßigkeit der Glasmasse ein Unterfressen weit weniger zu fürchten sei, als bei Kupfer oder Stahl, machte man in Wien die Beobachtung, daß die Flußsäure mehr als jedes andere Aetzmittel die Eigenschaft habe, sich zwischen der Platte und dem Aetzgrunde „einzukeilen“, in welcher Eigenschaft

[1]) Hann, Journ. für techn. und ökonom. Chemie, Bd. VI. p. 217.

hauptsächlich auch der Grund liege, daß die Hyalographie bisjetzt noch keine rechte praktische Anwendung gefunden habe.

Die geätzte Platte wird durch Erwärmen und Behandeln mit Terpentinöl von dem Deckgrunde befreit. Zum Abdrucken eignet sich die lithographische Presse vorzugsweise. Damit die Platte unter der Presse nicht springe, kittet man sie auf eine größere gußeiserne oder hölzerne Platte. In der Staatsdruckerei in Wien legt man die geätzte Glasplatte in eine Vertiefung in einem Brete von hartem Holz und einer solchen Dicke, daß es sich unter dem nachfolgenden Drucke nicht biegen kann, so, daß die obere Fläche des Holzes ungefähr $^1/_2$ — 1 Linie über das Glas steht, wenn dasselbe in die Vertiefung festgekittet ist. Als Kitt wendet man für größere Platten ein Gemenge von frischgebranntem Gyps und Leim an, für kleinere dagegen benutzt man mit Vortheil ein Gemisch von Pech und Bolus.

Die Glasplatte wird eingeschwärzt wie die Metallplatte für Kupferdruck, zugerichtet wie der Buchdruck und abgedruckt wie der lithographische Stein. Es bleibt indessen immer eine gewagte Sache, von der Glasplatte selbst zu drucken, und es ist vorzuziehen, auf galvanischem Wege die geätzten Glasplatten zu copiren und von den erzeugten Druckplatten auf die gewöhnliche Weise Abdrücke zu machen. Um das Glas leitend zu machen, ohne den Charakter des geätzten Striches zu beeinträchtigen, wendet man ein Gemenge von Graphit mit Harzöl an.

Die Zeichnungen der Platte werden außerordentlich rein und zart wiedergegeben, jedoch leiden sie an einer großen Härte und Starrheit, was bei dem Glas schwer zu beseitigen sein möchte, während bei Anwendung von Kupfer und Stahl mit dem Grabstichel nachgeholfen werden kann. Scheint auch das Glas als Material für Kunstleistungen nicht sehr geeignet, so wird es sich doch vortheilhaft für die Herstellung von Landkarten, Banknoten u. s. w. verwenden lassen. Die Hyalographie möchte sich namentlich zu Glasverzierungen eignen. Einer ausgedehnteren Anwendung ist sie aber erst dann fähig, wenn es gelungen sein wird, einen Radirgrund herzustellen, der sich nicht von dem Glase unter der Aetzung loslöst.

Die Seifenfabrikation.

§. 278.

Geschichtliches und Allgemeines.

Die **Seife** (savon, *soap*), in der gewöhnlichen Bedeutung des Wortes, ist das Product der Einwirkung von ätzenden Alkalien auf Fette und

besteht wesentlich aus stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Kali und Natron [1]). Daß die Fettsubstanzen die Eigenschaft besitzen, durch die Alkalien in eigenthümliche Verbindungen — Seifen — übergeführt zu werden, war schon längst vor unserer Zeitrechnung bekannt, jedoch finden wir bei vorchristlichen Schriftstellern keine bestimmte Erwähnung der Seife. Zwar kommt in der lutherischen Uebersetzung der Ausdruck Seife an zwei Stellen (Jerem. 2, 22 und Maleachi 3, 2) vor, allein schon Beckmann [2]) hat nachgewiesen, daß das hebräische Wort Borith, welches Luther mit Seife übersetzte, vielmehr mineralisches Laugensalz (d. i. Soda) bedeutet. Eine der ältesten Badescenen, über welche wir Mittheilung besitzen, ist die, welche Homer [3]) aus dem Lande der Phäaken meldet. Nausikaa erhielt, als sie mit ihren Begleiterinnen hinaus zum Flusse zog, Speisen und Wein, auch Oel in goldener Flasche, sich damit zu salben, aber Seife erhielt sie nicht. Die homerischen Jungfrauen kannten demnach diesen Gegenstand noch nicht.

Die erste bestimmte Nachricht über Seife finden wir bei Plinius, welcher erzählt, die Seife werde aus Talg und Asche und zwar am besten aus Buchenasche und Ziegentalg bereitet; man habe harte und weiche oder flüssige. Inzwischen findet man doch den Gebrauch der Asche und der Lauge in spätern Zeiten zum Waschen erwähnt. Nach dem Pollux haben schon Aristophanes und Plato die *κονία* als ein Waschmittel genannt, wobei ausdrücklich bemerkt wird, daß darunter Aschenlauge zu verstehen sei. Mit dieser Lauge wurden die Wein- und Oelfässer gereinigt, auch sogar die Statuen der Götter in den Tempeln damit gewaschen. Daß die Lauge mit ungelöschtem Kalke verstärkt werden könne, das war wenigstens schon zur Zeit des Paulus Aegineta bekannt. Das gebräuchlichste Waschmittel des Alterthums aber war der gefaulte Harn. Um Vorrath davon zu erhalten, stellten die Wäscher, die Fullonen, große Gefäße an die Straßenecken und holten dieselben ab, wenn sie von den Vorübergehenden gefüllt waren.

Nach Plinius wird die Seife von Geber im 2. Jahrhundert n. Ch. und später von maurischen Schriftstellern noch häufig erwähnt. Es möchte unausführbar sein, die allmälige Fortentwickelung der Seife von jener Epoche

---

[1]) Nach dem wissenschaftlichen Sprachgebrauche versteht man unter dem Namen Seifen alle Salze der fetten Säuren. In technischer Hinsicht sind außer der gewöhnlichen Seife noch wichtig die Kalkseife, die Thonerdeseife, die Bleiseife (Bleipflaster), die Kupfer- und Eisenseife.

[2]) Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen, IV. p. 14.

[3]) Odyss. VI. V. 91.

Schritt für Schritt zu verfolgen, so viel steht aber fest, daß wir in der Mitte des 17. Jahrhunderts die Seifensiederei bereits als ein blühendes Gewerbe sehen. Von den Genuesen, welche bei Beginn des 17. Jahrhunderts fast ausschließlich im Besitze der Seifenfabrikation waren, lernten die Franzosen. Unter Colbert ward sie in Toulon und Marseille eingebürgert. Ludwig XIV. ertheilte dem Lyoner Kaufmann Pierre Rigat im Jahre 1666 ein ausschließliches Patent zur Fabrikation aller Arten von Seifen. Die Aufhebung des Monopols führte zu der Einrichtung der *prud'hommes*, welche gegen Ende des 17. Jahrhunderts mit Ueberwachung der Seifenindustrie und des Handels mit Seife betraut wurden. Beide machten der Gesetzgebung in Frankreich länger als ein Jahrhundert hindurch viel zu schaffen. Während der Monate Juni, Juli und August war die Fabrikation verboten; das Oel der jüngsten Ernte durfte nicht vor dem 1. Mai zur Seifenbildung verwendet werden; der Gebrauch anderer Oele, als von Oliven, war verpönt; die Fabrikanten durften sich gegenseitig weder über den Ankauf des Olivenöls, noch über die Verkaufspreise der Seife verständigen u. s. w. Die Revolution von 1789 machte dieser Vielregiererei ein schnelles Ende. Napoleon I. führte die Fabrikzeichen für die Seifenindustrie ein und schloß durch sein Prohibitivsystem alle ausländische Concurrenz aus. Vor dem Bekanntwerden der künstlichen Soda aus Kochsalz versah Marseille fast ganz Frankreich mit Seife und große Mengen wurden außerdem nach allen Häfen der Welt verschickt. Diesem Monopole wurde aber von Jahr zu Jahr mehr Abbruch gethan, indem in allen Städten Frankreichs, Englands und Deutschlands zahlreiche Seifenfabriken entstanden, welche statt des Olivenöles Talg, Palmöl, Oelsäure, Cocosnußöl und andere Fette verarbeiten. Wie bedeutend indessen in der jüngsten Zeit die Seifenindustrie in Marseille noch war, erhellt aus folgenden Angaben: Großbritannien führte im Jahre 1852 7,250,000 Kilogr. Seife aus, Marseille allein exportirte in jenem Jahr 8,500,000 Kilogr. Im Jahr 1848 bestanden in Marseille 40 Fabriken, in denen 700 Arbeiter jährlich 500,000 metrische Centner Seife darstellten, welche einen Werth von 45 Millionen Franken repräsentiren. Die neueste Angabe meldet $60^1/_2$ Mill. Kilogr. (= 1,200,000 Zollcentner) und zwar 54 Mill. für das Inland, $6^1/_2$ Mill. für das Ausland, mit einem Totalwerthe von 50 Mill. Franken (= $13^1/_2$ Mill. Thaler).

§. 279.

In Deutschland war bis vor ungefähr 15—20 Jahren die Seifenindustrie Hausgewerbe, jedenfalls Kleingewerbe. Seitdem aber an die Stelle des herkömmlichen Talges die vegetabilischen Fette und die Oelsäure

traten, ist sie zur Fabrikindustrie geworden und wird vielleicht — wie W. Stein [1]) mit Recht bemerkt — in nicht ferner Zeit nicht mehr mit Vortheil als Kleingewerbe betrieben werden können.

In keinem Land wol hat die Seifenindustrie sich dergestalt entfaltet, als in Großbritannien. Die Consumtion für häusliche Zwecke ist der enormen Production fast parallel. Der außerordentliche Seifenverbrauch liegt wol einerseits in der größern Verfeinerung, welche das Gesammtleben der englischen Nation charakterisirt, andererseits aber auch in der Zusammendrängung von großen Menschenmassen in ungeheuren Städten, wo bei dem ausschließlichen Verbrauch von Steinkohlen als Brennmaterial der Verbrauch beträchtlicher Mengen Seife zur starren Nothwendigkeit wird. Die Erhebung der Seifensteuer [2]) stört den englischen Fabrikanten bis zu einem gewissen Grade in der freien Ausübung seiner Arbeiten und verhindert namentlich die Umwandelung der rohen Seife in Toiletteseife, indem erstere zu diesem Behufe umgesotten und geklärt werden muß, ehe sie parfümirt und in Tafeln geformt werden kann. Dieser Zwang hat in England zu einem besondern Gewerbe Veranlassung gegeben, nämlich zu dem Gewerbe des Seifenraffinirers (*soap-remelter*) im Gegensatze zu dem Seifenfabrikanten (*soap-maker*), bei dem er die rohe Seife kauft.

Die Seifenfabrikation konnte erst rationell und schwunghaft betrieben werden, seitdem einerseits Chevreul in seinen classischen Untersuchungen uns mit der Natur der Fette und somit auch mit dem Wesen des Verseifungsprocesses bekannt machte, andererseits die Entwickelung der Sodaindustrie einen wichtigen Anstoß gab. Nicht länger auf die theuere Potasche und die unsichere und stets geringe Ausbeute an Soda aus Barilla, Blanquette, Salicor, Kelp und Varek beschränkt, konnte sich die Seifenindustrie in einer Weise entwickeln, welche früher nicht geahnt wurde. Als mächtiger Hebel der Sodafabrikation, die auf das innigste mit fast allen Zweigen chemischer Gewerbthätigkeit verschmolzen ist, bildet die Seifenindustrie eines der wichtigsten Glieder in der Entwickelungsgeschichte der chemischen Gesammtindustrie.

---

[1]) W. Stein, Bericht d. Münchn. Ausstellung, München 1855; Gruppe IV. p. 20.

[2]) Die Steuer auf Seife wurde in Großbritannien 1711 eingeführt und betrug damals 1 Pce. für das Pfund. Seit 1833 beträgt die Steuer auf harte Seife 1½ Pce., auf weiche Seife 1 Penny. Gegenwärtig wird die Steuer immer noch nach dieser Norm erhoben, jedoch mit einem Aufschlage von 5 Proc. auf die Summe der bezahlten Steuer.

§. 280.

Rohmaterialien der Seifenfabrikation.

Die zur Fabrikation der Seife angewendeten **Rohmaterialien** sind zweierlei Art, sie sind **Fettsubstanzen** und **Lösungen von ätzenden Alkalien** oder **Laugen**.

Die wichtigsten dieser Fettsubstanzen sind das **Palmöl**, das Illipeöl, die Galambutter, das **Cocosnußöl**, der **Talg**, das Schmalz, das **Olivenöl**, der **Thran**, das Leinöl und Hanföl, die **Oelsäure** und das den vorstehenden Substanzen sich anschließende Harz.

Das Palmöl.

Das **Palmöl** (huile de palme, *palm-oil*) ist ein vegetabilisches Fett, welches aus der Frucht einer Palmenart, *Avoira Elais* oder *Elais guianensis*, nach Anderen dagegen von *Cocos butyracea*, *C. nucifera* und *Areca oleracea* in Guinea und Guyana gewonnen wird. Es ist von rothgelber Farbe, von Butterconsistenz und von starkem und angenehmem Geruch, welcher an den der Veilchenwurzel erinnert. Im frischen Zustande schmilzt es bei 27°, der Schmelzpunkt steigt aber mit der Zeit bis auf 31° und selbst 36°, da die in dem Palmöl enthaltenen Fette sich mit der Zeit in Glycerin und freie fette Säuren zersetzen. Es besteht zum größten Theile aus Palmitin und kleinen Mengen von Olein. Das Palmitin, früher mit dem Margarin verwechselt, wird durch Alkalien verseift und dadurch in Glycerin und palmitinsaures Kali verwandelt:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Palmitin}\\ C_{70}\,H_{66}\,O_8\\ \text{Wasser}\\ 6\,H\,O\end{array}\right\}\ \text{geben}\ \left\{\begin{array}{l}\text{Glycerin}\\ C_6\,H_8\,O_6\\ \text{Palmitinsäure}\\ 2\,C_{32}\,H_{32}\,O_4\end{array}\right.$$

Die Palmitinsäure, der Stearinsäure sehr ähnlich und oft mit dieser verwechselt, ist eine feste, weiße und krystallinische fette Säure, welche bei 62° schmilzt. Das Palmöl enthält oft 1/3 seines Gewichtes freie Palmitinsäure und diese Menge nimmt mit dem Alter des Oeles noch zu.

Das Palmöl ist der Gegenstand eines wichtigen Handels an den afrikanischen Küsten. Unter allen Materialien, welche der Zollverein zum Fabrikgebrauche (zur Seifen- und Kerzenfabrikation) aus dem Auslande bezieht, befindet sich nicht einer, dessen Verbrauch so gestiegen sei, wie der des Palm- und Cocosnußöles. Im Zollverein war die Einfuhr an diesen Pflanzenfetten:

im Jahr 1849	188,932 Ctr	
1850	157,609	„
1851	181,925	„
1852	232,754	„
1853	211,455	„

Der rothgelbe Farbstoff des Palmöles wird während der Verseifung nicht zerstört, so daß die aus rohem Palmöl dargestellte Seife (Palmseife, *palm-soap*) eine gelbe Farbe besitzt. Zerstört man aber den Farbstoff des Palmöles durch chemische Mittel (Bleichen des Palmöls), so erhält man ein nur schwach gefärbtes Fett, das bei der Verseifung eine weiße Seife liefert.

Das Bleichen des Palmöles kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Nach dem Verfahren von Payen setzt man das Oel bei einer Temperatur von 100° der vereinigten Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit aus. In England verfährt man dabei auf folgende Weise: Auf einem freien, doch vor schlechter Witterung geschützten Platze stellt man große Behälter aus Tannenholz aus, deren Gestalt der der in der Bierbrauerei gebräuchlichen Kühlschiffe ähnlich ist. In diesen Behältern befindet sich eine 5 Centimeter dicke Schicht des zu bleichenden Palmöls, ferner 20 — 25 Centimeter Wasser, das durch eingeführte Wasserdämpfe auf einer Temperatur von 100° erhalten wird. Nach 10 — 15 Stunden ist die Entfärbung beendigt. Wahrscheinlich würde diese Entfärbungsmethode an Ort und Stelle der Palmölproduction angewendet, das beste Resultat geben.

Nach dem Pohl'schen Verfahren — eine Modification einer früher schon von Zier vorgeschlagenen Methode — läßt sich Palmöl, wenn es rasch bis zu 240° erhitzt und wenige Minuten bei dieser Temperatur erhalten wird, ohne Zutritt von Licht und Luft vollständig bleichen. Die Erhitzung des Palmöles geschieht möglichst rasch in gußeisernen Kesseln bis zu 240°, durch 10 Minuten wird diese Temperatur eingehalten. Man kann bequem 10 — 12 Ctr. Palmöl in einem Kessel erhitzen, nur darf derselbe wegen der starken Ausdehnung des Palmöls durch die Wärme nicht weiter als zu zwei Drittheilen angefüllt und muß mit einem gut schließenden Deckel zugedeckt werden, damit man von den schon bei 140° sich entwickelnden sehr sauren, stechenden und weißen Dämpfen nicht zu leiden habe. Das Palmöl wird beim Bleichen im Großen schöner weiß als im Kleinen und liefert eine schöne feste und weiße Seife. Der unmittelbar nach dem Bleichen auftretende brenzliche Geruch verliert sich nach längerem Lagern, ja es kommt wieder der ursprüngliche Veilchengeruch zum Vorschein. Ebenso hat die daraus dargestellte Seife einen angenehmen veilchenartigen Geruch, da der brenzliche beim

Verseifen vollständig verschwindet. Zweckmäßig im Großen ausgeführt, kostet die Bleiche nach Pohl's Methode nur etwa 10 Kreuzer pro Centner; der Verlust an Palmöl beträgt dabei 0,25 — 1 Proc.

Watt's Verfahren, in England sehr gebräuchlich, schnell zum Ziele führend, aber auch die kostspieligste aller Bleichmethoden, beruht auf der Anwendung von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure zum Zerstören des Farbstoffes des Palmöles. Man mengt 20 Ctr. geschmolzenes Palmöl durch starkes Umrühren mit einer concentrirten Lösung von 25 Pfd. zweifach chromsaurem Kali, 8 Pfd. concentrirter Schwefelsäure und 50 Pfd. starker Salzsäure. Nach Verlauf einiger Minuten zeigt sich auf der Oberfläche ein dicker Schaum und die Flüssigkeit erscheint von grüner Farbe. Das gebleichte Oel wird durch wiederholtes Waschen mit Wasser und durch Behandeln mit heißen Wasserdämpfen von der Chromoxydlösung befreit. Der Vorgang bei dieser Bleiche ist einfach der, daß durch die Schwefelsäure aus dem chromsauren Kali Chromsäure ausgeschieden wird, welche, indem sie mit dem Farbstoff zusammenkommt, unter Sauerstoffabgabe zu Chromoxyd reducirt wird, welches sich in der zugesetzten Salzsäure zu Chromchlorid auflöst. Der freigewordene Sauerstoff zerstört den Farbstoff. Ein anderer Theil der Chromsäure dient dazu, aus der Salzsäure Chlor zu entwickeln, welches ebenfalls zur Bleichung des Palmöls beiträgt.

Die Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure zum Bleichen des Palmöles ist von Michaelis vorgeschlagen worden. Man schmilzt nach diesem Verfahren eine beliebige Menge des rohen Palmöles in einem kupfernen Kessel, bringt dazu $^1/_{16}$ seines Gewichtes fein gepulverten Braunstein, läßt Oel und Braunstein bei mäßiger Wärme 5 — 10 Minuten in Berührung, gießt hierauf $^1/_2$ Gewichtstheil Wasser hinzu, erhitzt bis zum Sieden, bringt $^1/_{32}$ Gewichtstheil englische Schwefelsäure hinzu, rührt die Masse noch einige Zeit um und läßt sie endlich sich abkühlen. Hierbei sammelt sich das Oel über dem Wasser, während der Braunstein zu Boden fällt. Das so behandelte Oel besitzt eine gelblichgrüne, dem Olivenöle ähnliche Farbe und wird, dem Einflusse des Lichtes und der Luft ausgesetzt, so weiß als reinstes Schweineschmalz. Zu Seife versotten, liefert es eine vollkommen weiße Seife.

Davidson verwendet zum Bleichen des Palmöls Chlor, entweder in Gestalt von Chlorkalk oder eines Gemenges von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure. Da das Chlor aber seine Wirkung nicht nur auf den Farbstoff beschränkt, sondern auch zur Bildung von gechlorter Palmitinsäure Veranlassung giebt, so ist es zweckmäßiger, von dem Gebrauche des Chlors zu diesem Zwecke abzusehen.

§. 281.

Illipeöl und Galambutter.

Das Illipe- oder Bassiaöl, ein dem Palmöl sehr ähnliches Fett, wird aus den Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, durch Auspressen gewonnen. Es ist gelb, wird aber nach und nach am Lichte weiß und besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Butterconsistenz. Sein spec. Gewicht = 0,958. Es schmilzt bei 27—30°. Es ist wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Kali und Natron verseifen es leicht; es bildet sich dabei Oelsäure, sowie zwei feste fette Säuren von verschiedenem Schmelzpunkte. Eine dieser letzteren schmilzt bei 70, 5° und hat den Namen Bassiasäure erhalten; sie scheint indessen mit der Stearinsäure identisch zu sein. Die andere, zwischen 55, 5 und 55, 6° schmelzende Säure scheint Palmitinsäure zu sein.

Die Galambutter von *Bassia butyracea*, wird zuweilen mit Palmöl verwechselt, mit dem sie viel Aehnlichkeit hat, jedoch röther von Farbe ist, schon bei 20—21° schmilzt und sich übrigens wie das Palmöl verhält. Sie kommt aus dem Innern von Afrika.

An diese beiden Fette schließt sich an das Carapaöl, aus dem öligen Kerne einer Species von *Persoonia*, einer in Bengalen und auf Coromandel wachsenden Palme, und der Vateriatalg (Pineytalg, malabarischer Talg), aus den Früchten von *Vateria indica* gewonnen; ersteres ist hellgelb und scheidet sich bei 18° in Oel und festes Fett; letzterer weißlichgelb, wachsartig und schmilzt bei 35°.

Eine neue Fettsubstanz, welche zur Seifenbereitung verwendet wird, ist der Mafurratalg, welchen die Bewohner von Mozambique aus einer in Europa wenig bekannten Frucht (Mafurra- oder Mafutrakerne), von der Größe der kleinen Cacaobohnen, durch Auskochen mit Wasser gewinnen. Die Mafurrakerne werden nicht nur von Mozambique, sondern auch von Madagascar und der Insel Réunion bezogen. Das Fett ist gelblich, riecht wie Cacaobutter und ist leichter schmelzbar als Talg. Die feste Säure dieses Fettes ist nach Pimentel und Bouis Palmitinsäure.

Das Fett der Samen *Brindonia indica*, das zu Goa als Nahrungsmittel, zu Einreibungen, als Leuchtmaterial und zur Bereitung von Seife verwendet wird, ist fast weiß, schmilzt bei 40°, ist unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Nach den Untersuchungen von Bouis und Pimentel[1]) enthält es fast 50 Proc. Stearinsäure.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (1858), LXXIII. p. 176.

§. 282.

Cocosnußöl.

Das Cocosnußöl (Cocostalg, beurre de coco, *cocoanut-oil*) wird aus dem öligen Kerne der Cocosnüsse (*Cocos nucifera, C. butyracea*), die in Vorder- und Hinterindien, besonders an der Küste von Malabar und Bengalen, sowie auf Ceylon und den Malediven, außerdem in Brasilien wachsen, durch Auspressen und Auskochen mit Wasser gewonnen. Es ist ein weißes Fett von der Consistenz des Schweineschmalzes, aber blätteriger Beschaffenheit und unangenehmem Geruch. Es schmilzt bei 22° und erstarrt erst bei 18—20°. In gewöhnlichem Alkohol ist es nicht sehr löslich. 100 Th. absoluten Alkohols lösen 2,4 Th. bei 20° auf und 8 Th. bei 44°. Es ist leicht löslich in wasserfreiem Aether. Es besteht zum größten Theil aus einem eigenthümlichen Fette, dem Cocinin und aus kleinen Mengen von Oleïn. Ersteres zerfällt beim Verseifen in Glycerin und in Cocinsäure (Cocostearinsäure) $C_{26}\ H_{26}\ O_4$.

Man hat begonnen, die Oelkerne der Cocosnüsse, welche im Handel den Namen Copperah führen, nach Europa zu schaffen und erst hier auszupressen. 210 Kilogr. dieser Kerne geben beim Auspressen bei einer Temperatur von 14—41° 120 Kilogr. Cocosnußöl.

Das Cocosnußöl ist in dem letzten Jahrzehnt eine der wichtigsten Fettsubstanzen für die Seifensiederei geworden, indem es sich vorzugsweise zur Herstellung der sogenannten gefüllten Seifen eignet.

§. 283.

Talg.

Der Talg (Unschlitt, graisse, suif, *tallow*) wird durch Ausschmelzen (Auslassen), namentlich des in der Bauchhöhle angesammelten Fettes des Rindviehes und der Schafe gewonnen. Die Härte des Talges richtet sich nach der Art des Thieres, welches ihn lieferte und nach der Fütterungsweise. Die größte Härte erreicht der Talg bei Trockenfütterung, die geringste bei Fütterung mit den Abfällen der Brauerei und Brennerei. Der russische Talg ist weit härter als der deutsche, eine Folge der in Rußland länger als acht Monate währenden Trockenfütterung. Im Allgemeinen schmilzt der Talg bei 37° und enthält 75 Proc. seines Gewichtes starres Fett, aus Stearin und Palmitin bestehend, der Rest ist Oleïn. Talg, der zu lange aufbewahrt wurde, ehe man ihn aus dem Zellgewebe ausschmolz, hat einen sehr üblen Geruch und meist auch eine dunkle Farbe. Es war daher das Ausfindigmachen eines zweckmäßigen Verfahrens der Reinigung des Talges,

wodurch bei schneller Zerstörung und Aufschließung der Fettzellen die Entwickelung der übelriechenden Dämpfe vermieden wird, von jeher das Streben der Techniker. Die Trennung des Fettes von der Zellensubstanz kann auf zweierlei Weise bewirkt werden, einmal durch einfaches Erhitzen des rohen Talges, wodurch die Zellenwand eintrocknet, sich zusammenzieht und dem Zelleninhalt, dem Fett, auszutreten gestattet, oder das andere Mal durch gänzliche oder theilweise Zerstörung der Membrane durch chemische Mittel, entweder durch Schwefelsäure oder Salpetersäure oder durch Lauge. Eine der besten unter den vorgeschlagenen Methoden ist die von d'Arcet, bei welcher man sich der Schwefelsäure bedient und in verschlossenen Kesseln arbeitet. Die Schwefelsäure entmischt die sich bildenden Dämpfe und zerstört zum großen Theile ihre nachtheiligen Wirkungen, zugleich erhält man mehr und besseren Talg. Bei Anwendung eines verschlossenen Kessels leitet man die sich entwickelnden Dämpfe entweder in den Feuerraum oder in einen Verdichtungsapparat. Man wendet nach d'Arcet auf 100 Th. in Stücke zerschnittenen Talg 1 Th. Schwefelsäure und 50 Th. Wasser an. Während bei dem gewöhnlichen Verfahren des Ausschmelzens der Verlust gewöhnlich 15 Proc. beträgt, vermindert er sich nach dem d'Arcet'schen Verfahren auf 5 — 8 Proc.

Nach der Methode von Lefebvre werden 100 Th. gehackter Talg mit 1 Th. Schwefelsäure oder 1 Th. Salpetersäure und 30 Th. Wasser 3 — 4 Tage lang digerirt, damit die häutigen Theile gehörig von der Säure durchdrungen werden, und dann der Talg mit Wasser ausgeschmolzen. Appert empfiehlt 100 Th. Talg mit 30 Th. Wasser in papin'schen Digestoren bei 115 — 130° auszuschmelzen. Der nach dieser Methode gewonnene Talg ist hart, weiß und geruchlos.

Evrard schlägt vor behufs des Auslassens des Talges auf 300 Th. Talg die Lösung von 1 Th. calcinirter Soda in 200 Th. Wasser zu nehmen und 6 — 8 Stunden lang Dampf einzuleiten. Die Lauge enthält nach dem Ausschmelzen 0,25 — 0,5 Proc. des Talges an fetten Säuren, welche daraus durch Schwefelsäure abgeschieden werden können. Nach von Faist und W. Stein angestellten Versuchen ist das Evrard'sche Verfahren, was namentlich Schönheit des Productes betrifft, bei frischem Talge entschieden zu empfehlen, nicht aber bei altem und schlechtem, der auf diese Weise nicht geruchlos geschmolzen werden konnte.

Da der üble Geruch von altem Talg bekanntlich davon herrührt, daß die darin enthaltenen häutigen und fleischigen Theile in Fäulniß übergehen, welche auch zum Theil auf das Fett übertragen wird, wodurch Verbindungen der flüchtigen fetten Säuren mit Ammoniak und Ammoniakbasen, wol auch

Körper wie Leucin, Tyrosin u. s. w. sich bilden, so versuchte W. Stein, den Geruch beim Talgschmelzen zu beseitigen, entweder durch Verhinderung der Fäulniß oder Unterdrückung der bereits eingetretenen, oder durch Geruchlosmachen der riechenden Fäulnißproducte. Schweflige Säure und Gerbsäure gaben ein nur ungenügendes Resultat. Ein besserer Erfolg wurde durch die Anwendung von doppeltchromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser erzielt, womit der Talg vor dem Ausschmelzen digerirt wurde; für die Praxis erscheint dieses Verfahren jedoch nicht geeignet, weil sich durch die Digestion des rohen Talges mit der sauren Flüssigkeit aus der Membransubstanz eine nicht geringe Menge Leim gebildet hatte, dessen Lösung mit dem Talg zu einer Art Emulsion zusammengetreten war, aus welcher sich der Talg nicht abschied. Kalkwasser, in welches man den alten Talg legte, um unlösliche Kalksalze der fetten Säuren zu bilden, erwies sich als unzureichend. Die besten Resultate gab die Anwendung des Stein'schen Kohlendeckels, um die während des trocknen oder nassen Ausschmelzens entweichenden Riechstoffe unschädlich zu machen. Dieser Kohlendeckel besteht aus einem 3—4 Zoll breiten mit Packleinwand überspannten Siebkranz, der dampfdicht auf die Mündung des Schmelzgefäßes aufgesetzt werden kann und mit einem Gemenge von gelöschtem Kalk und frisch ausgeglühten Holzkohlen angefüllt ist. Alle aus dem schmelzenden Talge entweichenden Dämpfe waren bei ihrem Austritte aus dem Kohlendeckel vollkommen geruchlos. Die Anwendung des Kohlendeckels hat jedoch den Uebelstand, daß für jede Schmelze eine neue Füllung des Deckels mit Kalk und Kohlen erforderlich ist. Aus diesem Grunde sprechen sich Grodhaus und Fink gegen den Kohlendeckel aus und empfehlen zur Beseitigung der Dämpfe und Riechstoffe, welche sich beim Schmelzen des Talges entwickeln, die Ableitung dieser Dämpfe mittels eines Rohres nach dem Schornstein einer im Gange befindlichen Feuerung.

§. 284.

Der Apparat von Fouché zum Ausschmelzen des Talges hat folgende Einrichtung. Fig. 113 zeigt den Verticaldurchschnitt, Fig. 114 den Horizontaldurchschnitt nach der Linie 1—2 der Fig. 113; Fig. 115 den Horizontaldurchschnitt nach der Linie 3—4.

A ist der Kessel, in welchem das Schmelzen vorgenommen wird; er ist mit einem kupfernen Dorn versehen, welcher durch eiserne Ringe und Bolzen daran befestigt ist. Dieser Dorn hat eine Oeffnung zum Einbringen des Talgs, welche durch den Deckel C verschlossen werden kann. Der Deckel wird durch Zwingen Z befestigt und wird durch eine über eine Rolle gehende Kette bewegt; er ist mit einer Oeffnung D versehen, damit man in den Kessel

hinein sehen kann, ohne den Deckel in die Höhe ziehen zu müssen. Diese Oeffnung ist durch einen Deckel verschließbar. Der Dampfraum E ist mit einem Sicherheitsventil R versehen. Das mit dem Hahn O versehene Rohr P

Fig. 113.

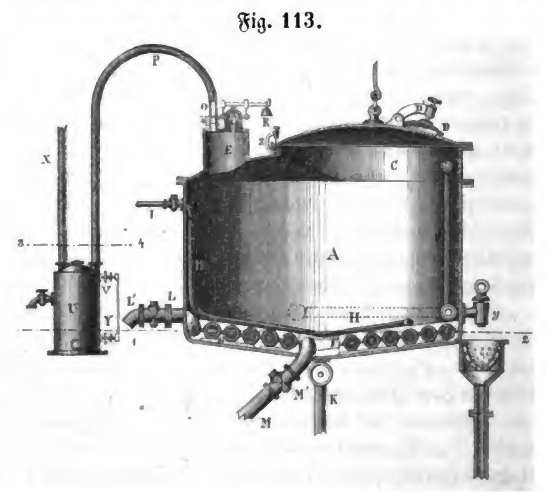


Fig. 114.

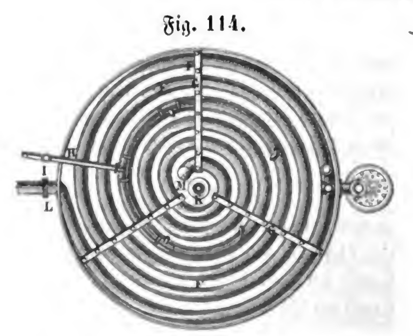


Fig. 115. führt die Dämpfe nach beendigter Operation in den Condensator U. In das am Boden des Kessels befindliche Spiralrohr F leitet man durch L Wasserdampf, welcher aus dem andern Ende desselben M nebst dem verdichteten Wasser wieder zum Dampfkessel zurückströmt. Die einzelnen Windungen des Rohres werden durch kupferne Stege

G in ihrer Lage erhalten. Der Dampf geht durch I und H in den unteren Theil des Kessels. Durch ein Rohr mit Gelenk l wird der Talg aus dem Kessel abgelassen; das obere kugelförmige Ende dieses Rohres ist durchlöchert und wirkt als Sieb; durch das Gelenk steht das Rohr mit dem Hahn Y in Verbindung, durch welchen man den Talg in ein darunter befindliches Sieb ausfließen läßt. Durch die Röhre K am Boden des Kessels werden nach der Operation die Rückstände vom Ausschmelzen des Talges abgelassen. Auf dem Dampfraum E befinden sich Thermometer, ein Sicherheitsventil und an dem Condensator U ein Niveauzeiger VV, damit man sehen kann, wie hoch das durch das Rohr P hineingeführte Wasser und Fett steht. Durch X kann die Luft entweichen.

Man füllt den Kessel mit rohem Talg an und gießt auf 20 Ctr. desselben 45 Liter Wasser dazu, zu welchem man 1,2 Kilogr. Schwefelsäure von 36° gesetzt hat. Man verschließt den Kessel, öffnet den Hahn L' und dann den Hahn M', worauf die Operation von statten geht. Um den Kessel zu entleeren, öffnet man den Hahn O, um den Dampf entweichen zu lassen, und zieht den Deckel C in die Höhe. Das Entleeren geschieht nun mittelst des Rohres l, welches man allmälig herunterbiegt, bis es zuletzt eine mehr oder weniger horizontale Lage hat und sein Ende mit den Rückständen in Berührung ist, die man nicht decantiren kann. 3 Atmosphären Dampfdruck in dem Dampfkessel genügt; das Sicherheitsventil auf dem Kessel A wird für einen Ueberdruck von $^1/_2$ Atmosphäre regulirt.

Der in Deutschland zur Verwendung kommende Talg wird entweder im Inlande erzeugt oder aus Rußland importirt. Der aus Südamerika und Australien stammende wird besonders in England verarbeitet [1]).

Das Schmalz (Schweineschmalz) findet seines hohen Preises wegen in der Seifensiederei nur selten Anwendung.

§. 285.

Das Olivenöl.

Das Oliven- oder Baumöl (huile d'olives, *olives-oil*) wird in der Provence, in Italien und Spanien, an der nordafrikanischen Küste ꝛc. aus den Oliven, den Früchten des Oelbaumes (*Olea europaea*) gewonnen.

---

[1]) In dem Talg kommt in England zu der Bereitung der Seife noch der in London und den übrigen großen Städten angesammelte Küchenstoff (*kitchen stuff*), worunter man die Fettabfälle der Haushaltung versteht. Sie sind ein Accidenz der Köchin, die diese Masse bei dem nächsten Oelkrämer verkauft. Von dort wird sie von eigenen Leuten (*stuff-collectors*) abgeholt und in die Seifensiedereien gebracht.

Es ist für die Güte des Oeles nothwendig, die Einsammlung der Oliven zu der geeignetsten Zeit vorzunehmen, d. i. in den Monaten November und December. Nur die vollkommen reifen Oliven geben ein Oel ohne allen Nebengeschmack, die nicht hinlänglich zur Reife gelangten liefern ein herbes und bitteres Oel, die überreifen dagegen ein dickes, leicht ranzig werdendes.

Im südlichen Frankreich befolgt man zur Darstellung des Olivenöles folgendes Verfahren: Die reifen Oliven werden auf einer Mühle gemahlen und dadurch in einen Brei verwandelt; der Brei kommt in platte, aus Binsen geflochtene Körbe oder Säcke oder zweckmäßiger in roßhaarene Preßbeutel und darin unter die Presse. Das beim ersten Pressen erhaltene Oel ist die vorzüglichste Sorte und heißt Jungfernöl (huile vierge). Nach dem ersten Pressen enthält der Brei noch eine nicht unbeträchtliche Menge Oel; um dasselbe zu gewinnen, übergießt man den Brei mit siedendem Wasser und bringt ihn dann von Neuem unter die Presse. Ungeachtet des zweimaligen Auspressens bleibt immer noch Oel genug in den Oelkuchen oder Oeltrestern (grignons) zurück, um die weitere Behandlung derselben vortheilhaft zu machen. Das durch das zweite Auspressen gewonnene Oel besitzt eine schöngelbe Farbe, hat aber eine größere Neigung zum Ranzigwerden als das Jungfernöl. Gewisse Sorten davon verwendet man in der Türkischrothfärberei, zum Einfetten der Wolle behufs des Vorspinnens u. s. w. Dasjenige, das zur ersten Anwendung fähig ist, heißt Tournantöl (huile tournante), das zum Einfetten der Wolle dienende Lampantöl (huile lampante). Ersteres reagirt sauer, enthält also freie fette Säuren, ist dick, trüb und ranzig und besitzt die Eigenschaft, mit kohlensauren Alkalien eine emulsionähnliche Flüssigkeit zu bilden, die in der Türkischrothfärberei den Namen Weißbad führt. Ein dickes, unreines, sogenanntes Huile d'enfer scheidet sich in den Cisternen (enfers genannt) ab, in denen man das zum Auspressen der Oliven benutzte Wasser aufbewahrt.

Der zweimal ausgepreßte Brei wird nochmals gemahlen und darauf ausgepreßt. Das durch dieses Verfahren gewonnene Oel (Nachöl, huile de recense) eignet sich nur zur Seifenfabrikation.

Das reine Olivenöl ist blaßgelb, von süßem, angenehmem Geschmacke und schwachem Geruche. Nach v. Saussure ist sein spec. Gewicht:

0,9192 bei 12°
0,9109 bei 25°
0,8932 bei 50°
0,8624 bei 94°

Es erstarrt bei einigen Graden unter Null. Das warm ausgepreßte Oel enthält mehr festes Fett als das auf kaltem Wege gewonnene. Lefort erhielt bei der Analyse des Olivenöls:

Kohlenstoff	77,31	77,20
Wasserstoff	11,36	11,35
Sauerstoff	10,93	11,45
	100,00	100,00

Die Preisverschiedenheit der Oele veranlaßt häufige Verfälschungen, so wird das zum Speisen bestimmte Olivenöl mit geringeren Oelen, namentlich mit Mohnöl, das zum Fabrikgebrauche dienende Olivenöl mit Rüböl ꝛc. verfälscht. Die vorgeschlagenen Methoden, diese Beimengungen zu ermitteln, sind indessen noch sehr unvollkommen.

Lefebvre will die fetten Oele durch ihr spec. Gewicht von einander unterscheiden; er hat zu diesem Zwecke eine Art Aräometer, Oleometer genannt, construirt, dessen Scala die specifischen Gewichte von 0,8 bis zu 0,94 bei 15° enthält; jedem spec. Gewicht entspricht ein käufliches Oel, der Zahl 0,917 z. B. das Olivenöl, 0,925 das Mohnöl, 0,939 das Leinöl. Mittelst dieser Daten hofft Lefebvre selbst die Quantitäten der gemischten Oele zu ermitteln; die spec. Gewichte vieler Oele liegen aber einander so nahe, daß man unmöglich genaue Resultate erlangen kann; außerdem ist es noch keineswegs bewiesen, daß Oele von gleichem Ursprung stets das constante spec. Gewicht besitzen, das dieses Verfahren ihnen zuschreibt.

Die Oelprobe von Poutet gründet sich auf den Umstand, daß reines Olivenöl mit $^1/_{12}$ von einer Auflösung von 6 Th. Quecksilber in $7^1/_2$ Th. Salpetersäure geschüttelt, in einen weißen festen Körper, in Elaidin übergeht. Mohnöl und trocknende Oele bleiben flüssig; eine Sorte Olivenöl wird demnach um so stärker mit diesen Oelen vermischt sein, je später das Erstarren erfolgt. Boudet erkannte zuerst, daß die Erstarrung nur von salpetriger Säure herrührt und schrieb vor, statt der Quecksilberflüssigkeit eine Mischung von 3 Th. Salpetersäure und 1 Th. Untersalpetersäure anzuwenden, und anstatt der Consistenz, vielmehr die Zeit als Maßstab zu nehmen, welche die Probe braucht, um bei 10° aus dem umgekehrten Gefäße nicht mehr stattzufinden. Boudet fand, daß das Erstarren des reinen Olivenöls, das sonst nach 55—60 Minuten geschieht, durch Zusatz von $^1/_{100}$ Mohnöl um 40 Minuten, von $^1/_{20}$ um 90 Minuten, und von $^1/_{10}$ noch um weit mehr verzögert wird.

Nach Maumené benutzt man die verschiedene Wärmemenge, welche verschiedene fette Oele beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln, als Oelprobe. v. Fehling hat diese Methode geprüft und gefun-

den, daß sie allerdings constante und vergleichbare Resultate giebt, sofern man nur Sorge trägt, die Versuche unter völlig gleichen Bedingungen anzustellen. Das Oel und die Schwefelsäure werden für sich in einem kleinen Glasgefäß gewogen, nachdem man ihre Temperatur vorher bestimmt hat, sodann mit einem guten Thermometer rasch gemischt und die Temperaturzunahme bestimmt. Bei Olivenöl beträgt die Temperaturerhöhung 37,7°; die Temperatur steigt regelmäßig mit der Quantität des beigemengten Mohnöles; beim Leinöl fällt sie dagegen mit der Menge des zugemischten Rüböles.

Heidenreich und Penot benutzen die Färbung, die concentrirte Schwefelsäure den Oelen ertheilt, um die Oele voneinander zu unterscheiden. Bringt man auf eine farblose Glasplatte, die auf weißem Papier liegt, erst 10 — 12 Tropfen Oel und dann 1 Tropfen Schwefelsäure, so zeigt sich bald eine charakteristische Färbung, die verschieden ist, je nachdem man das Gemenge umrührt oder nicht. Penot gießt auf 20 Tropfen Oel in einer weißen Porcellanschale einen Tropfen der Lösung von chromsaurem Kali in Schwefelsäure. Die Färbung ist:

	mit Schwefelsäure		mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure
	ohne zu rühren	nach dem Umrühren	
Rüböl	grünlichblau	grünlichblau	gelbe Klümpchen auf grünem Grunde
Olivenöl	blaßgelb	schmutzigbraun	bräunlich-olivengrün
Mandelöl	klargelb	schmutziggelb	gelbliche Klümpchen
Mohnöl	gelbe Flocken	bräunlich-olivengrün	gelbe Klümpchen

Es sei auch beiläufig erwähnt, daß Rousseau auf den Unterschied des galvanischen Leitungsvermögens, das bei dem Olivenöl 675 mal schwächer ist, als bei einem jeden andern vegetabilischen Oele, eine Prüfungsmethode des Oeles gründete und zu diesem Zwecke ein Instrument, Diagometer genannt, construirte.

Scharling und Hölten haben endlich zur Prüfung des Olivenöls die Steinheil'sche Bierprobe vorgeschlagen, die sich zum Theil auf das Lichtbrechungsvermögen gründet. Vielleicht wäre es von Interesse, den Brechungsindex der verschiedenen Oele zu bestimmen.

§. 286.

Der Thran, das Hanföl und Leinöl, das Colophonium.

Der Thran (Fischthran, huile de poisson, *fish-oil*, *blubber*), aus dem Specke der Wallfische, Seehunde u. a. Seethiere gewonnen, ist verschieden je nach der Thierart und der Bereitungsweise. Er hat ein spec. Gewicht von 0,927 bei 20°, scheidet bei 0° etwas festes Fett ab, löst sich in größeren Mengen Weingeist und besteht aus Olein, Stearin und kleinen

Mengen von Glycerinverbindungen der Valeriansäure und ähnlichen flüchtigen fetten Säuren. Der Thran ist nicht nur ein wichtiges Material der Seifenfabrikation, sondern dient auch zum Einfetten des Leders, zur Fabrikation von sämischgarem Leder u. s. w.

Das Hanföl (huile de chenevis, *hempseed oil*), ein trocknendes Oel, wird aus den Hanfsamen (Cannabis sativa) gewonnen, welche etwa 25 Proc. davon liefern, ist im frischen Zustande hellgrün, nimmt später eine braungelbe Farbe an. Dient hauptsächlich zur Bereitung der grünen Seife.

Das Leinöl (huile de lin, *linseed oil*), ebenfalls trocknend, wird aus dem Leinsamen (Linum usitatissimum) gewonnen, der 22 Proc. giebt. Sein spec. Gewicht ist 0,9395 bei 12°. Es löst sich in 5 Th. siedendem Alkohol, in 40 Th. kaltem Alkohol und in 1,6 Th. Aether. Es besteht zum größten Theile aus einem ölartigen Glyceride, das bei der Verseifung eine von der Oelsäure verschiedene Säure liefert; es enthält auch etwas Palmitin. Außerdem finden sich darin kleine Mengen von Pflanzeneiweiß und Schleim.

Das Ricinusöl von Ricinus communis verhält sich beim Verseifen dem Cocosnußöl sehr ähnlich. Wenn die Ricinusstaude, wie in Frankreich die Aussichten dazu vorhanden sind, eine ausgedehntere Cultur wird erfahren haben, dürfte das Ricinusöl einige Wichtigkeit für die Seifenfabrikation erlangen.

Das Rapsöl giebt für sich mit Alkalien versotten, eine schlechte, schaumige und krümlige Seife; diese unangenehmen Eigenschaften werden nach Alex. Müller beseitigt, wenn man das Rapsöl vorher in Rapselaïdin überführt, was auf folgende Weise geschieht: Man gießt in einen hölzernen Bottich zu je 1 Ctr. Rapsöl 1 Pfd. Salpetersäure, die mit $1^1/_2$—2 Pfd. Wasser verdünnt wird, mischt einige eiserne Nägel hinzu und rührt Oel und die saure Flüssigkeit mit einem hölzernen Spatel wiederholt durcheinander. Indem die sich bildende salpetrige Säure auf das Oel einwirkt, erstarrt dasselbe nach und nach zu einer gelben Fettmasse, welche nach einigen Wochen, wenn die Consistenz nicht mehr zunimmt, direct mit Natronlauge verseift werden kann.

Die bei der Stearinkerzenfabrikation in großer Menge abfallende rohe Oelsäure (eine Auflösung von unreiner Stearinsäure und Palmitinsäure in Oelsäure) ist gleichfalls Material zur Herstellung der Seife.

Der bei der Destillation des Terpentinöles bleibende, gelblich bis undurchsichtig-schwarzbraune Rückstand, das Colophonium, wird aus Nordamerika in großer Menge nach Europa gebracht und hier zur Fabrikation der Harzseife, zum Leimen der Papiermasse und mit Talg- und Oelseife vermischt als gelbe Seife (savon jaune, *rosin-soap*) verwendet.

§. 287.

Die Lauge.

Das zweite wichtige Rohmaterial der Seifensiederei bildet die **Lauge** (lessive caustique, *caustic ley*), eine Lösung von ätzendem Kali oder Natron in Wasser (vergl. Seite 21 und 193). Die Lauge hat nicht nur insofern Bedeutung, als sie einen Bestandtheil der Seife ausmachen soll, sondern auch, weil sie durch ihre chemische Einwirkung auf die Fette eine Zerlegung derselben und eine Umwandlung in Seifen bewirkt.

In der Regel stellt der Seifenfabrikant die Lauge selbst dar und zwar früher meist mit Hülfe von Holzasche und Potasche, gegenwärtig meist mittelst Soda. Die Umwandlung der kohlensauren Alkalien in ätzende geschieht auf die gewöhnliche Weise mit Hülfe von gebranntem Kalk.

Die Herstellung der Seifensiederlauge aus Holzasche geschieht auf folgende Weise: Man bringt die gesiebte Asche auf den gepflasterten Boden, besprengt dieselbe mit so viel Wasser, daß sie zusammenballet, arbeitet sie mit einer Schaufel durcheinander und bildet daraus einen Haufen. Nachdem man in den Aschenhaufen eine Vertiefung gemacht hat, bringt man $^1/_{10}$ — $^1/_{12}$ Th. gebrannten Kalk in dieselbe und begießt ihn mit so viel Wasser, daß er sich löscht, während des Löschens wird er mit Asche bedeckt. Nachdem der gelöschte Kalk mit der Asche gut durcheinandergearbeitet ist, kommt die Masse zum Auslaugen in den **Aescher**, ein aus Faßdauben oder auch aus Gußeisen bestehendes Geräth, welches die Gestalt eines $^1/_4$ von der Spitze abgeschnittenen Kegels besitzt; an seinem Boden, nach der vordern Seite zu, befindet sich ein Hahn. Inwendig trägt der Boden ein etwa fünf Zoll hohes Holzkreuz, auf welchem ein zweiter durchlöcherter Boden liegt, so daß zwischen den beiden Böden die Lauge sich ansammeln kann. Unter dem Hahne befindet sich in der Regel ein großer Behälter aus Holz oder Eisen, welcher zum Aufnehmen der abfließenden Lauge bestimmt ist.

Die fest gedrückte Masse in dem Aescher wird mit etwas Stroh bedeckt und so oft mit Wasser begossen, bis nichts mehr davon aufgenommen wird. Darauf wird der Hahn geöffnet und die abfließende Lauge in dem Sumpfe angesammelt. Man gießt von Zeit zu Zeit Wasser auf den Aescher nach, bis das zuletzt abfließende reines Wasser ist. Gewöhnlich gewinnt man drei verschiedene Sorten von Lauge, nämlich 1) die **Feuer- oder Meisterlauge** mit 18—20 Proc. Kaligehalt, 2) die **Abrichtelauge**, welche 8—10 Proc. Kali, und 3) die **schwache Lauge**, welche nur 1—4 Proc. davon enthält. Die letztere Lauge wird, bei der Anstellung eines neuen Aeschers, statt des bloßen Wassers, auf die auszulaugende Asche gegossen.

Die zuerst abfließende Lauge enthält noch viel unzersetztes kohlensaures Kali, welches bei der Verseifung der Fette keine Wirkung hervorbringt und demnach verloren ist; man thut daher wohl, die zuerst ablaufende Flüssigkeit so lange auf den Aescher zurückzugießen, bis sie, mit Säuren übersättigt, fast nicht mehr aufbraust.

Das Aetzendmachen der Potasche und der Soda geschieht auf die früher beschriebene Weise. Gegenwärtig kommt trockenes Aetznatron zu so billigem Preise im Handel vor, daß es mit Vortheil in der Seifensiederei verwendet werden kann.

§. 288.

Theorie der Seifenbildung.

Man nahm früher an, daß die Fette und Oele als solche die Eigenschaft besäßen, sich mit den Alkalien zu verbinden, bis Chevreul in seiner bekannten Untersuchung über die Fettsubstanzen die Entdeckung machte, daß die Fette, wenn sie aus ihrer Seifenverbindung ausgeschieden werden, andere Eigenschaften besitzen, als vorher. Dieser Chemiker wies nach, daß alle Fette aus eigenthümlichen Säuren, der Stearinsäure, Palmitinsäure (Margarinsäure) und Oelsäure als nicht flüchtigen Säuren und gewisse riechende Fette außerdem aus einer gewissen Anzahl flüchtiger Fettsäuren, wie der Buttersäure, Caprin-, Capron-, Capryl-, Valeriansäure u. s. w. und einer süßschmeckenden Substanz bestehen, die zwar schon früher von Scheele entdeckt und Oelsüß genannt, von Chevreul aber genauer untersucht und mit dem Namen Glycerin (Glyceryloxydhydrat $C_6 H_8 O_8$) bezeichnet wurde. Das Glycerin ist in den Fetten nicht fertig gebildet, sondern in Gestalt von Glyceryloxyd ($C_6 H_4 O_2$, früher Lipyloxyd genannt) vorhanden. Die Fette lassen sich demnach in chemischer Beziehung betrachten als Salze, welche aus einer oder mehreren eigenthümlichen fetten Säuren, und einer allen gemeinsamen Base, dem Glyceryloxyd bestehen. Bringt man die Salze mit unorganischen Basen [1]) zusammen, welche zu den Säuren mehr Verwandtschaft haben, als das Glyceryloxyd, so bildet sich ein neues Salz, die Seife. Der Proceß selbst heißt der Verseifungsproceß (Saponification). Das Glyceryloxyd nimmt dabei Wasser auf und wird als Glycerin ausgeschieden.

[1]) Auch gewisse organische Basen zerlegen die Fette unter Bildung von Seife und Ausscheidung von Glycerin, so z. B. die Hoffmann'schen Ammoniumbasen wie das Teträthylammoniumoxydhydrat u. s. w.

Fette, welche wie die tropischen Pflanzenfette (Palmöl und Cocosnußöl) die fetten Säuren zum Theil schon im freien Zustande enthalten, lassen sich begreiflicherweise weit leichter verseifen, als vollkommen neutrale Fette, wie Talg und Olivenöl, bei welchen die Lauge zunächst erst eine Spaltung in fette Säuren und Glycerin zu bewirken hat. Die Oelsäure, das Nebenproduct der Stearinkerzenfabrikation, läßt sich schon durch kohlensaures Alkali in Seife überführen, ebenso das Colophonium, welches wesentlich aus einer Harzsäure, der Pininsäure, besteht. Die Seifenbildung vermittelst Oelsäure und Colophonium ist demnach kein eigentlicher Verseifungsproceß, weil das Charakteristische desselben, die Glycerinbildung, fehlt.

Die Zerlegung eines Fettes durch Alkali geschieht nicht plötzlich und durch die ganze Masse hindurch wie die Zersetzung eines unorganischen Salzes, sondern hat mehrere Phasen zu durchlaufen. Nachdem zuerst eine emulsionähnliche Mischung der Fettsubstanz mit der Lauge sich gebildet hat, entstehen saure fettsaure Salze, die die übrige Fettsubstanz suspendirt enthalten, bis endlich nach und nach auch das freie Fett der Einwirkung des Alkalis unterliegt und die sauren Salze in neutrale, in Seife übergehen.

Eine neuere Untersuchung von Pelouze (1855) hat gezeigt, daß die Seifen gerade so wie did Alkalien selbst die Zerlegung der Fette in Glycerin und in fette Säuren bewirken können, eine Beobachtung, welche für die Stearinkerzenfabrikation von großer Wichtigkeit ist; für die Seifenbildung ist sie nicht von Belang, weil das Product der Einwirkung von Seife auf Fettsubstanzen nicht mehr Seife ist und sich im Wasser nicht mehr löst. Pelouze fand ferner (1856) [1], daß die allgemeine Annahme, nach welcher die Verseifung der Fette nur bei Gegenwart von Wasser erfolgen könne, eine irrige sei, indem die wasserfreien Metalloxyde ebenso gut Seifen bilden können, als dieselben Basen im Hydratzustande oder blos mit Wasser gemischt. Auch diese Beobachtung kann keinen Einfluß auf den Betrieb der Seifensiederei ausüben, da dem Seifensieder nur Alkalihydrate zu Gebote stehen.

§. 289.

Kali bildet stets weiche, Natron harte Seifen. Man theilt demnach die Seifen ein

1) in harte oder Natronseifen,
2) in weiche oder Kaliseifen;

---

[1] Pelouze, Wagner's Jahresbericht der Technologie 1855, p. 401; 1856, p. 388.

man unterscheidet ferner je nach der angewendeten Fettsubstanz Talgseife, Oelseife, Cocosnußölseife, Thranseife, Harzseife u. s. w. In technischer Hinsicht kann man die Seife (die harten oder Natronseifen) eintheilen in

1) Kernseife,
2) geschliffene Seife,
3) gefüllte Seife.

Die Kernseife hat davon ihren Namen, daß die fertige Seife nach der Scheidung aus ihrer Lösung durch Kochsalz (durch das Aussalzen) zum Kern zu sieden, d. h. zu einer gleichförmig geschmolzenen blasenfreien Masse zu vereinigen ist, in welcher nach dem Erstarren feine Krystallfäden wahrgenommen werden können. Die der Seife immer in kleiner Menge anhängenden Unreinigkeiten setzen sich in dem nicht krystallisirenden Theile der Seife ab und bilden die natürliche Marmorirung (Fluß oder Flaser). Die regelrecht ausgesalzene Seife sondert sich zuerst von der Unterlauge in Gestalt halbflüssiger, rundlicher Klümpchen oder Kerne. Die Kernseife allein ist reine Seife, indem sie durch die Operation des Aussalzens vom Glycerin und der überschüssigen Lauge und andern Unreinigkeiten, ferner von überschüssigem Wasser befreit wurde. Die große Mehrzahl der Seifenfabrikanten stellt gegenwärtig die Kernseife nicht mehr dar.

Die geschliffene oder glatte Seife entsteht durch das sogenannte Schleifen der Kernseife. Läßt man nämlich die fertige Kernseife in dem Siedekessel mit Wasser oder sehr schwacher Lauge sieden, so nimmt die Seife einen Theil Wasser auf, verliert dagegen die Fähigkeit zu krystallisiren oder eine Marmorirung anzunehmen. Es findet demnach bei der Herstellung der geschliffenen Seife ebenso das Aussalzen und die Abscheidung der hauptsächlichsten Unreinigkeiten statt, wie bei der Kernseife, von welcher sich die geschliffene Seife nur durch einen größern Wassergehalt unterscheidet.

Die gefüllte Seife, gegenwärtig die gebräuchlichste, ist die schlechteste aller Seifensorten, indem eine solche Seife bei ihrer Bereitung nicht so weit ausgesalzen wurde, daß sich die Unterlauge von der Seife getrennt hätte, wo also der ganze Inhalt des Siedekessels zusammenbleibt, um als Seife verkauft zu werden. Beim Erkalten erstarrt nämlich das Ganze zu einer festen Seife, welche den bedeutenden Wassergehalt durch ihr Ansehen nicht verräth. Diese Eigenthümlichkeit, selbst bei großem Wassergehalt trocken und hart zu erscheinen, besitzt besonders die Cocosnußölseife, weshalb denn auch seit der allgemeinen Verbreitung des Cocosnußöles die Anfertigung der gefüllten Seifen einen um so größern Aufschwung erhalten mußte, als sie ihre wasserbindende Eigenschaft auch andern Seifen (Palmölseife, Talgseife u. s. w.)

mittheilen. Seifen dieser Art sind oft so stark gefüllt, daß eine Production von 250—300 Th. frischer Seife aus 100 Th. Fett etwas ganz Gewöhnliches ist.

§. 290.

Die Talgkernseife.

Die deutsche Talgkernseife ist wesentlich stearinsaures Natron und wird auf indirectem Wege dargestellt durch Verseifen von Talg mit Kalilauge und Ueberführen des so entstandenen stearinsauren Kalis durch Kochsalz (durch das Aussalzen) in stearinsaures Natron.

Der Siedekessel ist von der Form eines an der Spitze abgerundeten Kegels; der untere Theil, der die Abrundung des Kegels bildet und mit dem Feuer in Berührung kommt, besteht entweder aus genietetem Eisenblech oder ist von Eisen gegossen. Der obere kegelförmige Theil, der sogenannte Sturz, ist in der Regel aus Tannenholz gebildet und hat die Gestalt eines sich nach oben erweiternden Fasses ohne Boden; in neuerer Zeit besteht der Sturz nicht selten aus einer mit Cäment verputzten Mauerung. Der Sturz hat hauptsächlich zum Zweck, der während des Siedens stark schäumenden Masse Raum zum Steigen zu verschaffen.

Man beabsichtige z. B. 10 Ctr. Talg zu Seife umzuwandeln, so füllt man den Kessel mit der erforderlichen Menge Feuerlauge (ungefähr 500 Liter) von 20 Proc., giebt den Talg hinzu, bedeckt den Kessel mit einem beweglichen Deckel und kocht die Masse unter bisweiligem Umrühren fünf Stunden lang und trägt noch nach und nach Feuerlauge nach. In diesem Zustande zeigt die Masse eine durchsichtige gallertartige Beschaffenheit und wird Seifenleim (pâte) genannt. Wenn der Seifenleim die gehörige Consistenz hat, so darf er auf Zusatz frischer Lauge nicht dünner werden, von dem Rührspaten nicht tropfenweise, sondern als ein zusammenhängender Strahl abfließen, auf eine kalte Stein- oder Metallplatte gegossen, zu einer dichten Gallerte erstarren. Die Seifenleimbildung wird befördert, wenn man nicht auf einmal, sondern nur nach und nach die Lauge zugiebt.

Nachdem die Verseifung erfolgt ist, schreitet man zum Aussalzen (faire une service, *cutting up the pan*), welches darin besteht, der heißen Masse Kochsalz zuzusetzen. Man rechnet auf 100 Pfd. Talg 12—16 Pfd. Salz. Die Masse wird im Sieden erhalten, bis der Seifenleim zu einer weißen griesartigen Masse geronnen ist und sich unter derselben eine klare Flüssigkeit, die sogenannte Unterlauge, abscheidet, welche abgelassen wird. Ist eine Vorrichtung zum Ablassen nicht vorhanden, so schöpft man die Seife in den Kühlbottich.

Der Zweck des Aussalzens ist, die Kaliseife durch das Kochsalz in Natronseife zu verwandeln, indem sich Chlorkalium bildet, das in der Mutterlauge gelöst bleibt; außerdem bewirkt das Aussalzen, daß die Seife von der Unterlauge und dadurch von einer Wassermenge befreit wird, welche die spätern Laugenzusätze bis zur Unwirksamkeit verdünnen würde. Der gewonnene Seifenleim kommt darauf in den Kessel zurück; es wird schwächere Lauge, die Abrichtelauge, darauf gegossen und bis zum Sieden erhitzt. Die Seife löst sich abermals zu einem klaren Leime auf, der aber zum größten Theile aus Natronseifenleim besteht. Während des Siedens wird fortwährend Abrichtelauge zugegeben. Ehe dies aber geschieht, ist ein wiederholtes Aussalzen erforderlich. Früher bei Anwendung roher und sehr unreiner Materialien war man oft genöthigt, das Aussalzen vier- bis fünfmal zu wiederholen. Durch das Einkochen wird die Seife immer mehr und mehr concentrirt, sie wird zuerst weich, blasenwerfend (zach) und aufsteigend. Sobald das Schäumen aufhört, die Seife aufpoltert und im Kerne siedet, schöpft man sie von Neuem von der Unterlauge hinweg in die Kühlbütte. Der Zweck dieses zweiten Siedens ist, die Seife, welche bis dahin eine schaumige Beschaffenheit besaß, zu einer gleichmäßig geschmolzenen und blasenfreien Masse zu vereinigen. Diese Vereinigung befördert man, indem man die Masse vor dem Erkalten mit einem eisernen Stabe schlägt (Kerben der Seife). Durch das Schlagen wird die Seife marmorirt und erhält die sogenannten Mandeln oder Blumen.

Die fertige Seife wird nun gefärbt. Zu diesem Zwecke bringt man sie noch flüssig in die Seifenform oder Lade, einen viereckigen Kasten aus Tannenholz, der zum Auseinandernehmen eingerichtet ist und läßt sie darin erkalten. Der durchlöcherte Boden der Form ist mit Leinwand überdeckt, damit die der Seifenmasse noch beigemengte Lauge abfließen kann. Nach dem Erkalten wird die Form auseinandergenommen, die fertige Seife mittelst eines Lineals abgetheilt und mit dem aus Draht gefertigten Seifenschneider in Tafeln oder Riegel geschnitten, die zum völligen Austrocknen einem luftigen Orte ausgesetzt werden.

In neuerer Zeit wendet man auch eine Maschine von Lesage zum Zerschneiden der Seife in Stücke an. Ein wesentlicher Theil derselben ist ein horizontal liegender Cylinder, der aber behufs der Füllung mit Seife in eine geneigte oder vertikale Stellung gebracht werden kann; dieser Cylinder ist am vordern Ende durch eine Platte verschlossen, in der sich mehrere Löcher befinden. In den mit Seife gefüllten Cylinder tritt am hintern offenen Ende ein Kolben ein. Der Kolben wird durch die Kolbenstange in der Richtung der Axe des Cylinders vorwärtsgedrückt und immer weiter in den Cylinder

hineingepreßt. Dadurch preßt er die Seifenmasse durch die erwähnten Löcher der Platte am vordern Ende des Cylinders heraus. Die hervortretenden Seifenstücke haben die Größe und die Form der Löcher der Platte; sie werden von dem Cylinder durch ein rotirendes Messer oder durch einen sich auf- und abbewegenden Draht zu kleineren Seifenstückchen zerschnitten.

Zehn Centner Talg geben durchschnittlich $16^2/_3$ Ctr. Seife, die an der Luft noch um 10 Proc. eintrocknet.

Da selbst durch wiederholtes Aussalzen eine vollständige Umwandlung der Kaliseife in Natronseife nicht stattfindet, so ist die gewöhnliche deutsche Kernseife immer mit einer großen Menge Kaliseife gemengt, welche ihr eine beim Gebrauch angenehme Geschmeidigkeit verleiht.

§. 291.

Die Baumölseife.

Die Baumölseife wird in südlichen Gegenden, in denen der Oelbaum cultivirt wird, mit Baum- oder Olivenöl bereitet, zu welchem man ungefähr 5 Proc. Mohnöl gesetzt hat.

Die hauptsächlichsten Operationen bei Bereitung der Baumölseife sind folgende:

a) Bereitung der Lauge,
b) Vorsieden des Oeles,
c) Ausscheiden des Seifenleims,
d) Klarsieden der Seife,
e) Marmoriren der Seife,
f) Ausgießen der Seifenmasse und Zerschneiden der erkalteten Seife.

Beabsichtigt man die Fabrikation weißer Seife, so fällt natürlich die Operation des Marmorirens hinweg.

Man wendet bei der Herstellung von Baumölseife zwei Arten von Lauge an; die eine davon enthält nur Aetznatron und wird zum Vorsieden benutzt; die zweite enthält neben Aetznatron noch Kochsalz und dient zum Abscheiden des Seifenleims und zum Klarsieden der Seife.

Der Zweck der drei ersten Operationen ist folgender: Das Vorsieden (empâtage) soll die Bildung einer Emulsion, aus Oel und verdünntem Alkali bestehend, bewirken; diese Emulsion befördert die Seifenbildung, indem sie das mit Wasser nicht mischbare Oel in einem fein vertheilten Zustande enthält, wodurch die Berührungspunkte mit dem Alkali beträchtlich vergrößert werden. Um den Seifenleim von einem großen Theil des mit der Natronlauge zugesetzten Wassers zu befreien, wendet man kochsalzhaltige Natron-

lauge an, durch welche sich der Seifenleim, ein Gemenge von fertiger Seife und Oelemulsion, von dem Wasser trennt (das Ausscheiden des Seifenleims, relargage). Die dritte Operation, das Klarsieden (coction) endlich, vollendet die Verseifung des Seifenleims. Durch die Anwendung von kochsalzhaltiger Kalilauge ist man im Stande, die Seifenmasse in einem solchen Zustande zu erhalten, in welchem sie Alkali aufnehmen kann, ohne jedoch dabei Wasser zu binden.

Die kochsalzfreie Lauge wird auf folgende Weise erhalten: Man zersetzt calcinirte Soda mit 1/3 ihres Gewichtes gelöschtem Kalk und der nöthigen Menge Wasser oder bei früherem Auslaugen erhaltener schwacher Lauge. Die zuerst aus dem Behälter abgezogene Lauge zeigt 20—25°, die durch nochmaliges Auslaugen erhaltene 10—15°, eine dritte 4—6°. Durch Mischen dieser drei Laugen nach gleichen Volumen erhält man die Vorsiedelauge.

Die Klarsiedelauge wird aus 64—70 Vol. Soda, 26 Vol. gebranntem Kalk und 4—5 Vol. Kochsalz dargestellt; ehedem wendete man eine kochsalzhaltige Soda, welche gegen 50 Proc. Kochsalz enthielt, an.

§. 292.

Das Vorsieden geschieht mit einer Aetznatronlauge von 8—11° in großen Kesseln mit geneigten Wänden und kupfernen Boden, welche gegen 250 Ctr. fassen können. Man erhitzt die Lauge bis zum Sieden und setzt dann das zu verseifende Oel hinzu. Zur Beförderung der Verbindung wird von Zeit zu Zeit umgerührt. Die Masse gelangt bald ins Sieden und schäumt. Nach und nach nimmt der Schaum ab und verschwindet endlich gänzlich. Durch fortgesetztes Sieden erlangt die Masse Consistenz und es steigen schwärzliche Dämpfe auf, von der Zersetzung eines kleinen Theiles des consistenten Seifenleimes durch den überhitzten Kupferkessel herrührend; sowie dieser Zeitpunkt eingetreten ist, verdünnt man die Masse mit stärkerer Lauge von 20—25°. Beabsichtigt man die Fabrikation von bläulichweißer Seife, so setzt man gegen das Ende des Siedens etwas Eisenvitriol in den Kessel; je mehr man Eisenvitriol anwendet, desto dunkler fällt die blaue Farbe der Seife aus.

Nachdem die Masse die gehörige Consistenz erlangt hat und vollkommen homogen geworden ist, ist die Operation des Vorsiedens beendigt.

Wollte man die Verseifung nun dadurch zu vollenden suchen, daß man der Masse stärkere Lauge hinzusetzte, so würde man zu keinem Resultate gelangen, weil die große Wassermenge, welche man in Gestalt von Vorsiedelauge der Masse zuzusetzen genöthigt war, die starke Lauge bis zur Unwirk-

samkeit verdünnen würde. Es folgt daraus die Nothwendigkeit, diese Wassermenge abzuscheiden, was durch den Zusatz von kochsalzhaltiger Lauge geschieht. Durch das Aussalzen scheidet sich der Seifenleim in Flocken und zwar nach einigen Stunden so vollständig ab, daß die Unterlauge durch eine am Boden des Kessels befindliche Oeffnung, die gewöhnlich mit einem hölzernen Zapfen verschlossen ist, abgelassen (épinage) werden kann.

Nach dem Abziehen beginnt das Klarsieden der Seife mit kochsalzhaltiger Lauge von 18 — 20°. Nachdem das Gemenge einige Stunden lang gekocht hat, wird die Unterlauge abermals abgezapft und durch neue kochsalzhaltige Lauge von 20 — 28° ersetzt. Durch fortgesetztes schwaches Kochen erlangt die Seife nach und nach eine gewisse Consistenz; sie ist aber bei weitem noch nicht gargesotten. Sobald die Lauge alles Alkali an das Oel abgegeben hat, wird die Unterlauge zum dritten Male abgezogen und neue Lauge zugegeben. Das Ablassen und Nachgießen wird nach Umständen 4 — 6 mal wiederholt. Ist die Seife gargesotten, so läßt sie ein cohärentes Korn wahrnehmen; sie hat ferner den Oelgeruch verloren und einen angenehmen, entfernt an Veilchen erinnernden dafür angenommen. Der Kern auf der Hand plattgedrückt, breitet sich nach dem Erkalten zu einer festen, schuppigen Masse aus. Nach dem letzten Laugenzusatz soll das Sieden des Seifenleims während des Winters 10 — 12 Stunden lang, während des Sommers 12 — 18 Stunden lang fortgesetzt werden.

Die gargesottene Seife erstarrt beim Erkalten zu einer homogenen blaugraugefärbten Masse, deren Farbe von Schwefeleisen (entstanden durch den zugesetzten Eisenvitriol und das Schwefelnatrium der Natronlauge) und Eisenoxydulseife herrührt. Diese bläuliche Färbung ist aber für das Auge nicht angenehm, man sucht deshalb diese Färbung in Adern hervorzubringen, was durch das Marmoriren geschieht. Die Eisenseife ist bei niedriger Temperatur in dem gargesottenen Seifenleime nicht löslich, sie scheidet sich deshalb beim ruhigen Stehen der Seifenmasse am Boden des Gefäßes aus, während der obere Theil aus weißer Seife besteht. Rührt man nun die Seife, anstatt sie während des Erkaltens ruhig stehen zu lassen, zu der rechten Zeit um, so wird sich die gefärbte Eisenseife, anstatt sich am Boden abzusetzen, in der Masse verbreiten und bläuliche Adern bilden, welche man durch das Marmoriren zu erhalten sucht.

In englischen Fabriken geschieht das Marmoriren dadurch, daß man zu der fast gargesottenen Seife eine concentrirte Lösung von roher schwefelnatriumhaltiger Soda setzt; durch Umrühren der vorher mit Eisenvitriol versetzten Masse entsteht die Marmorirung.

Die fertige Seife wird aus dem Kessel genommen, in lange, hölzerne, etwas geneigt gestellte Formen geschöpft und in denselben erkalten gelassen. Nach acht bis zehn Tagen hat die Seife die erforderliche Consistenz erlangt. Durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft gehen das Schwefeleisen und die Eisenoxydulseife allmälig in basisch schwefelsaures Eisenoxyd und in Eisenoxydseife über, wodurch die Adern oberflächlich eine bräunlich gelbe Färbung annehmen.

Bei sorgfältiger Arbeit liefert ein Millerole Olivenöl (= 64 Liter oder 58 — 60 Kilogr.) 90 — 95 Kilogr. Kernseife.

§. 293.

Bei der Fabrikation der weißen Oelseife ist der Gang derselbe, nur müssen Lauge und Oel besonders rein sein. Daß der Zusatz von Eisenvitriol wegbleibt, bedarf kaum der Erwähnung. Im südlichen Frankreich und in Spanien befolgt man jedoch eine etwas verschiedene Methode, man wendet nämlich nur kochsalzfreie Laugen an, zum Vorsieden wie zum Garsieden; nur zur Abscheidung des Seifenleims bedient man sich einer kochsalzhaltigen Lauge. Nach dem Garsieden läßt man, um eine von Unreinigkeiten vollkommen freie Seife zu erhalten, die vorher mit Lauge gefüllte Masse sich absetzen; es scheiden sich die zufällig entstandene Eisen- und Thonerdeseife ab. Die abgeschiedenen Substanzen machen $^1/_5$ von der gesammten Seifenmasse aus; man verwendet sie zur Herstellung von marmorirter Seife.

Wie aus dem Vorstehenden folgt, ist die weiße Oelseife immer eine geschliffene Seife, die marmorirte Oelseife dagegen eine Kernseife, weil Einverleibung einer größeren Laugenmenge die Marmorirung unmöglich machen würde.

§. 294.

Gelbe Harztalgseife.

Das Colophonium und das gewöhnliche Fichtenharz verbinden sich in der Siedehitze leichter als die Fette mit Alkalien und selbst mit kohlensauren. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung ist aber nur uneigentlich Seife zu nennen. Sie hat keine Consistenz und kann nicht ohne Nachtheil zum Einseifen gebraucht werden. Ein ganz anderes Product wird erhalten, wenn man zu dem Harze eine gewisse Menge Talg mischt; man erhält dann die sogenannte gelbe Harztalgseife (savon jaune de résine, *yellow-soap*). Diese in England in großer Menge fabricirte Seife ist sehr consistent und in Wasser sehr leicht löslich. Zu ihrer Darstellung bereitet man zuerst gewöhn-

liche Talgseife und erst, wenn dieselbe gargesotten ist, setzt man 50 — 60 Proc. ausgesuchtes Harz, das vorher zur Beschleunigung der Verbindung in kleine Stücke geschlagen worden ist, hinzu. Man rührt die Masse um, bis das Harz vollständig aufgelöst und verseift ist. Der Seifenleim nimmt eine schöne gelbe Farbe an und wird etwas dünnflüssig und gleichartig. Ist gargesotten, so zieht man die Unterlauge ab und gießt den Seifenleim in einen Kessel, wo er mittelst einer Lauge von 7 — 8° geschmolzen und auf gleiche Weise wie die weiße Seife gereinigt wird. Es scheiden sich Eisen- und Thonerdeseife ab, der entstandene Schaum wird abgenommen und die Seife in hölzerne oder weißblechene Formen zum Erstarren gegossen.

Nach andern Angaben,. welche durch die Praxis ihre Bestätigung fanden, giebt eine Harzmenge, welche der oben angegebenen entspricht, eine Seife von untergeordneter Güte; man nimmt deshalb gewöhnlich nur $^1/_5$ — $^1/_4$ vom Gewicht des Talges an Harz.

In Amerika bereitet man die Harztalgseife auf folgende Weise: Man schmilzt zuerst gleiche Theile Talg und Harz in dem Seifenkessel zusammen, fügt darauf Wasser hinzu und kocht damit einige Stunden lang. Diese Operation hat zum Zwecke, das von dem Harz im festen Zustande hartnäckig zurückgehaltene Terpentinöl, welches der Seife einen unangenehmen Geruch ertheilen würde, zu entfernen. Darauf setzt man Natronlauge in kleinen Antheilen bis zur beendigten Verseifung hinzu, salzt aus und füllt den Kesselinhalt in die Kühlbütte. Der Kessel wird nun mit schwacher Lauge beschickt, die von der Unterlauge getrennte Seife wieder in den Kessel zurückgebracht, wieder ausgesalzen, mit concentrirter Natronlauge besprengt und so lange fortgekocht, bis die Seife sich gut von der Lauge trennt und hell vom Rührscheit fließt. Die Seife kommt dann abermals in die Kühlbütte, man beschickt den Kessel mit schwacher Lauge, giebt die Seife dazu und siedet nun auf die gewöhnliche Weise klar. Man verbessert die braune Farbe der Harztalgseife gewöhnlich durch Zusatz von Palmöl zum Talg, wodurch die Seife auch einen angenehmen Geruch erhält. Das Palmöl wird gewöhnlich nur als Zusatz zum Talg benutzt, jedoch stellt man auch aus reinem Palmöl Seife unter gleichzeitigem Zusatze von Colophonium dar.

Die in Deutschland häufig dargestellte Palmölseife ist hinsichtlich der Bereitung der Harztalgseife sehr ähnlich. Man verseift ein Gemenge von 2 Th. Talg und 3 Th. Palmöl mit Kali- oder Natronlauge auf die gewöhnliche Weise und mischt die fertige Seife mit einer Harzseife, aus 1 Th. Harz und der nöthigen Menge Kalilauge bereitet.

§. 295.

Gefüllte Seifen.

Die Thatsache, daß dem mit Natronlauge bereiteten Seifenleim eine gewisse Menge Wasser einverleibt werden kann, ohne ihr Aussehen wesentlich zu beeinträchtigen, sowie das Bestreben des Publicums, trotz der gesteigerten Preise der in der Seifenfabrikation angewendeten Fette, den Bedarf an Seife so wohlfeil als möglich sich zu verschaffen, hat die Veranlassung gegeben, daß die meisten Seifenfabrikanten nur noch gefüllte Seifen (S. 433) fabriciren und auf die Herstellung von Kernseife geradezu verzichten. Die gefüllten Seifen sind nicht so weit ausgesalzen, daß sich die Unterlauge von dem Seifenleim abgeschieden hätte; es bleibt demnach der ganze Kesselinhalt beisammen, um als Seife verkauft zu werden. Da die der Seife einverleibte Unterlauge nun wesentlich aus Wasser besteht, so ist demnach Wasser derjenige Stoff, durch den sich der Seifenfabrikant für den gesteigerten Preis der Fettsubstanzen schadlos zu halten sucht. Diese Art Seife, auch Eschweger Seife genannt, erscheint in ihrem frischen, wasserreichen Zustande vollkommen hart und trocken und hat durch die geringere Quantität des verwendeten Fettes einen im Vergleich mit der Kernseife geringeren Preis, ein Umstand, der ihr zahlreiche Freunde zugeführt hat. Man versteht es jetzt, aus 100 Pfd. Fettsubstanz über 300 Pfd. anscheinend guter und harter Seife zu erzielen; wenn nun auch die gegenwärtig im Handel vorkommenden Seifen nicht so stark gefüllt sind, so ist doch eine Production von 200 — 220 Th. frischer Seife aus 100 Th. Fett etwas ganz Gewöhnliches.

Namentlich das Cocosnußöl, welches seit dem Jahre 1830 in größerer Menge in der deutschen Seifenfabrikation verbraucht wird, eignet sich zu gefüllten Seifen, indem es anderen Fetten die Eigenschaft ertheilt, gefüllte Seifen zu bilden.

Der Verlauf bei der Fabrikation der Cocosnußölseife ist ein etwas anderer, als bei den vorher erwähnten Seifen. Mit schwachen Laugen bildet das Cocosnußöl nicht jenes milchartige Gemisch, das man bei andern Seifensorten bemerkt, sondern das Oel schwimmt als klares Fett obenauf, nur wenn durch fortgesetztes Sieden die Lauge die gehörige Consistenz erreicht hat, tritt die Verseifung ein und geht plötzlich und rasch vor sich. Deshalb wendet man zur Darstellung dieser Seifensorte sogleich eine starke Natronlauge an. Die Cocosnußölseife läßt sich nicht von der Unterlauge trennen, weshalb nie Kalilauge angewendet werden darf, weil sonst alles beim Aussalzen entstehende Chlorkalium mit in die Seife übergehen würde. Man muß, da hierbei eine Trennung der Seife von der Lauge nicht stattfindet,

nur die genau nothwendige Menge Aetzlauge anwenden. Reine Cocosnußölseife erhärtet schnell. Sie ist weiß, alabasterartig, durchscheinend, leicht und gut schäumend, jedoch von widrigem Geruch, der bisjetzt noch durch kein Mittel entfernt werden konnte.

Gegenwärtig wird indessen das Cocosnußöl nur selten für sich, sondern als Zusatz zu Palmöl und Talg verseift. Man kann auf diese Weise Seife ohne alles Sieden, durch bloße Erwärmung bis auf 80° C. durch Einleiten von Dampf bis zum Schmelzen des Fettes, mit starker Natronlauge und durch fleißiges Umrühren in kurzer Zeit in großer Quantität darstellen (Seife auf kaltem Wege, chemische Seife). Die so erhaltene Seife ist, obgleich sehr wasserhaltig, hart und vollkommen trocken. Bei längerem monatelangem Liegen an der Luft tritt allerdings eine nicht unbeträchtliche Gewichtsabnahme und eine geringe Volumenverminderung ein und es entstehen auf der Oberfläche reichliche Efflorescenzen.

Den gefüllten Seifen giebt man häufig eine künstliche Marmorirung, welche natürlich nicht (Seite 438) auf eine Bildung von Kern sich gründet, sondern eine einfache Färbung ist, die in folgender Weise ausgeführt wird: Man bringt die färbende Substanz (Eisenroth, Braunroth) in eine kleine Menge der Seife, so daß diese durch und durch gleichmäßig gefärbt erscheint. Diese Masse wird nun abwechselnd mit der nicht gefärbten so in die Form geschöpft, daß Schichten von ungleicher Dicke sich bilden, denen durch Umrühren leicht eine Marmorirung ertheilt werden kann. Eine solche Marmorirung läßt sich indessen leicht von der durch natürlichen Fluß gebildeten unterscheiden.

Heeren giebt an, daß gegenwärtig auch der gefüllten Seife das Ansehen von Kernseife ertheilt werden könne, daß man aus gebleichtem Palmöl, Cocosnußöl und Natronlauge eine Seife darstelle, die von wirklicher Kernseife nicht zu unterscheiden sei und doch auf 100 Th. Fett reichlich 200 Th. Seife gebe.

§. 296.

Kaliseifen, weiche oder Schmierseifen.

Wie oben erwähnt, bildet das Kali mit den Fetten, sowol mit den festen, als auch mit den Oelen, nur weiche Seifen (Schmierseifen, savon dur, *soft soap*), welche an der Luft nicht austrocknen, sondern aus derselben Wasser an sich ziehen und eine Gallerte bilden. In der Regel sind diese sogenannten Seifen unreine Lösungen von Kali-Oelseife in überschüssiger Kalilauge, gemengt mit dem bei der Verseifung ausgeschiedenen Glycerin.

Die weichen Seifen können daher nur mit Kalilauge bereitet werden. Das Aussalzen fällt hinweg, da sonst die weiche Seife in harte Natronseife übergeführt würde, was man nicht beabsichtigt; es erfolgt somit keine Trennung des Seifenleims von der Unterlauge, die mit all' ihren Unreinigkeiten der Seife einverleibt bleibt.

In Folge der großen Löslichkeit und der alkalischen Beschaffenheit der weichen Seife, erhält sie für gewisse Anwendungen den Vorzug vor der Natronseife, so unter Anderm zum Walken und Entfetten des Tuches und anderer Wollzeuge.

Zur Herstellung der Lauge wendet man nie Holzasche, sondern immer die weit reinere Potasche an; man macht sie auf die gewöhnliche Weise mit Aetzkalk kaustisch und bereitet Laugen von verschiedenem Gehalt; die schwächere, sogenannte **Verbindungslauge**, darf blos Aetzkali enthalten, die stärkere, die **Sprenglauge**, enthält neben Aetzkali auch noch kohlensaures Kali, da die Praxis gelehrt hat, daß die Verseifung der Oele leichter geschieht, wenn die Laugen eine gewisse Menge kohlensaures Kali enthalten.

Von den Fettarten wendet man folgende an: Thran (namentlich Südseethran), Hanföl, Rüböl, Leinöl und Leindotteröl. Die Wahl der Fette richtet sich theils nach dem Preise, theils nach der Jahreszeit; im Winter verarbeitet man die sogenannten **weichen** oder **warmen Oele** (huiles chaudes ou jaunes), welche bei 0° noch nicht gestehen wie das Hanföl, das Lein- und Leindotteröl, das Sommerrübsenöl u. s. w.; im Sommer dagegen die **harten Oele** (huiles froides ou vertes), wie Winterrübsenöl, Südseethran und Häringsthran. Damit demnach die weiche Seife im Sommer keine zu weiche Beschaffenheit habe, muß in derselben mehr palmitinsaures Kali im Verhältniß zum ölsauren sein als bei der Winterseife. Häufig verseift man ein Gemenge verschiedener Oele oder von Hanföl mit Palmöl oder Talg, von Thran und Talg u. s. w.

Das Sieden der weichen Seife beginnt mit einer mäßig starken Lauge von 8—10 Proc. Kaligehalt, wobei sich anfänglich eine Art Emulsion bildet, die nach und nach ihre trübe Beschaffenheit verliert und zugleich mehr fadenziehend wird. Das Ueberschäumen der Seife wird durch Schlagen mit einem Rührscheit (das **Wehren**) verhindert. Sobald alles Kali der Lauge gebunden ist, wird neue und zwar stärkere Lauge zugesetzt und mit dem Sieden und dem Laugenzusatz fortgefahren, bis die Seife beim Erkalten nicht mehr trübe wird und zu einer klaren zähen Masse erstarrt. Enthält die Seife einen zu großen Ueberschuß an Aetzkali, was am einfachsten durch den Geschmack wahrgenommen werden kann, so setzt man eine entsprechende Menge Oel zu. Nachdem das **Vorsieden** vorüber, beginnt das **Klarsieden**,

durch welches das überschüssige Wasser entfernt werden soll. Zur Vermeidung des langwierigen Abdampfens ziehen es mehrere Fabrikanten vor, sogleich concentrirte Lauge zum Verseifen anzuwenden.

Früher pflegte man der Schmierseife künstlich Korn zu geben (Buntmachen der Seife); dies geschah durch Zusetzen von kleinen Würfeln von weißer Seife, von Talg, durch Zusatz von Stärkekleister, mit welchen Substanzen die Seife durch Rühren gemischt wurde, bis sich in ihr weiße Punkte oder Strahlen zeigten. Gegenwärtig giebt man der weichen Seife das Korn, wenn es von den Consumenten gewünscht werden sollte, durch Zusatz von Hammeltalg zu dem verseifenden Oel. Der hier und da noch gebräuchliche Zusatz von zerfallenem Kalk zur Erzeugung von Korn ist durchaus verwerflich, weil sich dadurch eine unlösliche Kalkseife bildet.

Sobald die Seife während des Klarsiedens einen Theil des Wassers verloren hat, bemerkt man statt des bloßen Aufwallens auf der Oberfläche die Bildung handgroßer Blätter, welche sich über- und ineinanderschieben (das Blättern der Seife). Nimmt eine herausgenommene Probe der Seife beim vollkommenen Erkalten auf einer Glasplatte eine so zähe Beschaffenheit an, daß sie von dem Glase abgezogen werden kann, so ist die Seife fertig. Nach dem Erkalten wird sie, in Tonnen gefüllt, in einem Kellerlokale aufbewahrt.

§. 297.

Nach den Mittheilungen von v. Kurrer [1]) stellt man die Schmierseife in Schweden und Rußland auf folgende Weise dar: Auf 100 Th. Leinöl, Raps- oder Hanföl wendet man 80 Th. bester calcinirter Potasche an. Die Lauge enthält 75 Proc. Aetzkali und 25 Proc. kohlensaures Kali. Man bringt 100 Pfd. Oel und die Hälfte der Lauge in den Siedekessel und die andere Hälfte der Lauge in einen mit Hahn versehenen Behälter über dem Kessel. Der Inhalt des Kessels wird zum Sieden gebracht und mit einem Holzspatel umgerührt. Sowie der Seifenleim zu stark steigt, läßt man aus dem Behälter langsam, jedoch ununterbrochen Seife in den Kessel fließen, jedoch in einem so dünnen Strahl, daß der Seifenleim nicht aus dem Kochen kommt. Sobald alle Lauge in den Kessel gebracht ist, ist die Seife fertig. Sie muß wie klarer Leim vom Spatel laufen und darf nicht gallertartig sein. Hat sie diese Eigenschaften nicht, so muß sie noch länger gekocht werden.

Gentele fand bei Versuchen im Großen, daß bei der fabrikmäßigen Gewinnung der Schmierseife ein Theil der Potasche durch die weit wohlfeilere

[1]) v. Kurrer, Die Kunst zu bleichen, Nürnberg 1831, p. 389.

Soda ersetzt werden kann. Eine Lauge, die auf 4 Th. Aetzkali 1 Th. Aetznatron enthielt, lieferte mit Hanföl bei Zusatz von etwas Talg und Oelsäure eine Schmierseife von guter Beschaffenheit und zugleich einen bessern Ertrag, als bloße Aetzkalilauge. Es wurde dabei die Beobachtung gemacht, daß ein gewisser Kochsalzgehalt der Soda das Klarsieden verhindert.

Bei Anwendung von Hanföl erhält die Schmierseife eine grünliche Farbe. Diese grünliche Farbe ist allgemein beliebt und gilt bei dem Publicum als Kennzeichen der Güte der Seife, man pflegt deshalb auch die aus den gelben Oelen gewonnenen Seifen durch eine kleine Menge Indig, den man in Schwefelsäure löste und aus der Lösung durch Kalk fällte, zu färben. Um die Schmierseife schwarz zu färben, benutzt man Eisenvitriol und Blauholz oder Galläpfelabkochung.

100 Pfd. Oel brauchen zu ihrer Verseifung im Durchschnitte eine Lauge aus 36 Pfd. guter calcinirter Potasche, wovon man ungefähr 230 Pfd. Schmierseife erhält, bei Anwendung von Südseethran selbst 250 Pfd. Der Wassergehalt in dieser Seife beträgt durchschnittlich 50 Proc.

Der Schmierseife kann ein ziemliches Quantum Natronwasserglaslösung einverleibt werden, ohne daß ein Aussalzen eintritt oder die Seife ein verändertes Ansehen zeigt.

§. 298.

Verschiedene andere Seifen.

Andere weiche Seifen sind eine aus Schweinefett dargestellte (Savon d'axonge), welche mit dem ätherischen Oele der bittern Mandeln versetzt als Mandelseife (Crême d'amandes) bekannt ist; ferner eine in England versuchsweise fabricirte Fischseife aus Fischen, Talg und Harz; Wollseife, nach Chaptal aus Scheerwolle, Kalilauge u. s. w. Die sogenannte Knochenseife ist nichts als ein Gemenge von gewöhnlicher Harz- oder Cocosnußölseife mit Knochengallerte. Zur Fabrikation dieser Seife werden Knochen mit Salzsäure behandelt, um den darin enthaltenen phosphorsauren Kalk aufzulösen, und die zurückbleibende, mit Wasser gut ausgewaschene Gallerte zu dem Seifenleim während des Siedens gegeben. Eine andere Art Knochenseife ist die Liverpool-Armenseife, welche sämmtliche Bestandtheile der Knochen, also nicht nur die Gallerte, sondern auch die Knochenerde enthält. Die in Stücke zerschlagenen Knochen werden mit Kalilauge erweicht und die erweichte Masse unter fortwährendem Sieden mit dem zu verseifenden Oele gemischt. Da es bei den Knochenseifen darauf abgesehen ist, dem Unbemittelten für wenig Geld ein großes Stück Seife zu lie-

fern, so fällt natürlicherweise bei deren Fabrikation das Aussalzen und Abscheiden von der Mutterlauge weg.

Die Kieselseife ist gewöhnliche Oel- oder Talgseife, in welche man, um sie ersparender zu machen, Kieselerde eingerührt hat. Die Kieselerde stellt man zu diesem Zwecke dar, indem man gebrannte, mit Wasser abgeschreckte Kiesel- oder Feuersteine fein pulvert und sie in einem Kessel mit überschüssiger Natronlauge behandelt. Die Lauge dient dann zum Verseifen des Fettes. Die Kieselerde ist darin keineswegs in einer chemischen Verbindung, sondern nur mechanisch beigemengt. Anstatt der Kieselerde setzt man auch gepulverten Bimsstein hinzu und erhält die Bimssteinseife (savon ponce). In England stellt man die Kieselseife dar, indem man die Kieselerde nicht mechanisch, sondern als Wasserglaslösung der Seife zumischt. Nach Versuchen von Seeber kann jedoch eine Vermischung der harten Talg- und Oelseifen mit Wasserglas nur in geringem Grade stattfinden, da bei größern Mengen ein Aussalzen eintritt. Anders verhält sich die Cocosnußölseife, welche bei einem Gehalte von 24 Proc. kieselsaurem Natron und 50 Proc. Wasser noch eine merkwürdige Härte zeigt.

Im südlichen Frankreich hat man wiederholt versucht, die Seifenbildung durch Chlorkalk zu beschleunigen. Die so bereitete Seife wurde Chlorseife (savon chloruré) genannt. Durch den Chlorkalk bildet sich aber eine große Menge Kalkseife, ein chlorhaltiges Oel und eine nicht unbedeutende Menge Kochsalz, welches in der Seife zurückbleibt. Was den Zweck der Chlorseife, bleichend zu wirken, betrifft, so ist derselbe ein rein verfehlter, und durch den Gehalt an Kalkseife schon ist diese Seifensorte zum Gebrauch nicht geeignet.

§. 299.

Toilettenseifen.

In England bereitet der Toilettenseifenfabrikant in Folge der Steuergesetze seine Seife nur in seltenen Fällen selbst, sondern bezieht sie von dem eigentlichen Seifenfabrikanten und verwandelt sie durch Umschmelzen, Parfümiren und Formen in die Toilettenseife. Die feinern Sorten der englischen Toilettenseife besitzen daher neben den ihnen eigenthümlichen Vorzügen auch noch alle guten Eigenschaften der gewöhnlichen Seife. In Frankreich und Deutschland dagegen wird die Seifenmasse in der Regel von dem Parfümisten selbst und zwar meist durch das sogenannte kalte Verfahren erzeugt, nach welchem es äußerst schwierig ist, eine gute Toilettenseife zu erzielen. Denn abgesehen davon, daß das Product bei unvollkommener Verseifung nicht

schäumt, hat die Gegenwart von freiem Alkali erfahrungsgemäß noch den Uebelstand, daß sich die verwendeten ätherischen Oele unter dessen Einfluß vielfach rasch verändern und daß das Aroma der Seifen nach kurzer Zeit abstirbt. Eine völlig neutrale, kein überschüssiges Fett und Alkali enthaltende Seife kann durch das kalte Verfahren nur nach langer Erfahrung gewonnen werden, indem man stets bedacht ist, die Materialien immer von gleicher Beschaffenheit zu wählen.

Man stellt die Toilettenseifen auf dreierlei Weise dar, nämlich:

1) durch Umschmelzen von Rohseife,
2) durch die sogenannte kalte Parfümirung von fertiger geruchloser Seife,
3) durch directe Bereitung.

Die Methode des Umschmelzens wird einfach auf diese Weise ausgeführt, daß man die feingehobelte Seife unter fortwährendem Umkrücken in einem Kessel schmilzt und nach dem vollständigen Schmelzen der Seife die Riechstoffe zusetzt und das Ganze gehörig mischt, ehe man es in die Form bringt.

Nach dem Verfahren der kalten Parfümirung wird die kalte geruchlose Seife in Riegel geschnitten, diese werden auf einer Maschine in Späne verwandelt, diese mit den Riechstoffen übergossen, mit den Pigmenten versehen und zwischen Walzen malarirt, bis die Seife gleichmäßig gefärbt und parfümirt erscheint. Diese Maschine verwandelt die Seifenmasse in breite Tafeln von beliebiger Dicke. Eine hierzu verwendbare Maschine — Pilirmaschine — ist von Struve in Leipzig construirt worden. Die vermittelst derselben dargestellten Seifen heißen gestoßene oder pilirte Seifen (vergl. Hirzel's Toilettenchemie, 1857, p. 298).

Bei der directen Bereitung der Toilettenseifen wird der aus den reinsten Materialien selbst bereiteten Seife das Aroma und das Pigment in noch weichem Zustande einverleibt.

Als Materialien wendet man an Zinnober für Roth, Ultramarin für Blau, eine Lösung von Krümelzucker in Lauge für Braun. Die pfirsichblüthfarbigen Adern, welche gewisse Sorten von englischer parfümirter Seife (z. B. die *peach-blossom-soap*) durchziehen, sollen durch Zusatz von etwas Weinstein zu der mit Bittermandelöl parfümirten Seife entstehen.

Wir führen beispielsweise die Vorschrift zur Bereitung einiger Toilettenseifen an:

Die Windsorseife erhält man auf folgende Weise: Man verseift 40 Pfd. Hammeltalg und 15—20 Pfd. Olivenöl mit Natronlauge von 19° und macht die Seife mit 15grädiger, zuletzt mit 20grädiger Lauge fertig und richtet sie ebenso ab wie eine Kernseife, doch muß sie neutral sein und

darf keinen Laugenüberschuß haben. Nachdem die Seife gargesotten ist, läßt man sie 6 — 8 Stunden im Kessel ruhig stehen, damit sich die Unterlauge möglichst vollständig absondere, und bringt sie in eine flache Form und drückt sie so lange, bis sich kein Fluß mehr zeigt. Man parfümirt sie auf die angegebene Menge mit 20 Loth Kümmelöl, 12 Loth Bergamotöl, 6 Loth Lavendelöl, 2 Loth spanischem Hopfenöl und 6 Loth Thymianöl. Die gewünschte braune Farbe ertheilt man ihr mit gebranntem Zucker.

Die Rosenseife (savon à la rose) stellt man durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Oelseife mit 2 Th. Talgseife und etwas Wasser dar; der Seifenkörper wird durch Rosenöl, Nelkenöl u. s. w. parfümirt und durch Zinnober gefärbt.

Die leichte oder Schaumseife (montirte Seife, savon leger) hat bei gleichem Volumen nur die Hälfte weniger Substanz als die übrigen Seifen. Um sie zu bereiten, wird Oelseife (Palmöl- oder Olivenölseife) unter Zusatz von $1/3$ — $1/8$ Volumen Wasser geschmolzen und ununterbrochen mit einem mit Flügeln versehenen Rührapparate gerührt, bis die schäumende Masse das doppelte Volumen erreicht hat. Darauf wird sie in die Formenkästen geschöpft. Bemerkenswerth ist, daß nur Oelseifen, nicht aber Talgseifen Schaumseifen bilden können. Die Schaumseifen werden mit verschiedenen ätherischen Oelen parfümirt.

Die transparenten oder durchscheinenden Seifen stellt man dar, indem man in Späne geschnittene, vollkommen getrocknete Talgseife mit einem gleichen Gewicht Alkohol übergießt und das Gemenge in einer Destillirblase erhitzt, bis die Seife gelöst ist. Darauf läßt man die geschmolzene Masse erkalten, damit alle Unreinigkeiten sich absetzen und gießt nach einigen Stunden die klare Flüssigkeit in weißblechene Formen, in welchen den Seifentafeln verschiedene Erhabenheiten aufgedrückt werden. Die Seife wird erst nach 3 — 4 Wochen fest und brauchbar. Zur Färbung der transparenten Seife wendet man einen alkoholischen Auszug von Cochenille und Alkanna für roth und Curcumatinctur für gelb an. Das Parfümiren geschieht sehr häufig mit Zimmetöl.

§. 300.

Anwendung und Wirkungsweise der Seife.

Die Seife wendet man bekanntlich an zum Reinigen der Haut, der Wäsche, der Tuche, der Wollenzeuge, zum Bleichen, als Schmiermittel, um die Reibung zu verhindern, zur Darstellung lithographischer Tinte u. s. w. Die reinigende Eigenschaft der Seife hat man vielfach dem in ihr enthaltenen

Kali zugeschrieben und die Frage, warum man nicht lieber geradezu Alkalien, kohlensaure oder ätzende, anwende, dahin beantwortet, daß freies Alkali wol im Allgemeinen zu ätzend sein möchte. Das Alkali, obwol es durch seine Verbindung mit den fetten Säuren wesentlich milder geworden ist, hat doch seine Fähigkeit nicht verloren, sich mit Schmutz mancherlei Art, namentlich mit fettigen Substanzen zu verbinden. Die chemische Erklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens läßt sich in der von Chevreul beobachteten Thatsache finden, daß sich die neutralen Salze der Alkalien der fetten Säuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure) bei ihrer Auflösung in Wasser zersetzen, wobei zweifach-fettsaures Salz sich unlöslich ausscheidet, während Alkali frei wird. Durch das freie Alkali wird die anhängende Unreinigkeit von der Faser entfernt und durch die ausgeschiedenen fettsauren Salze eingehüllt und so ein erneutes Niederschlagen derselben verhindert. Der Seifenschaum hält die Schmutztheilchen ebenfalls suspendirt. Die Fettsäuren in der Seife sind als Einhüllungsmittel und Träger der Alkalien anzusehen, wie zugleich als Schutzmittel gegen den Uebergang der Alkalien in den kohlensauren Zustand.

§. 301.

Seifenprobe.

Wenn man die in dem vorigen Paragraphen entwickelten Ansichten über die Wirkungsweise der Seife festhält, so sind auch schon im Allgemeinen die Principien gegeben, auf welchen die richtige Beurtheilung der Werthbestimmung der Seife beruht. Je größer in einer gegebenen Seife die Quantität der eigentlichen fettsauren Verbindung ist, desto größer ist ihr Werth. Eine normale Seife sollte neben dem fettsauren Alkali nur noch freies Wasser enthalten und es giebt demnach die Wasserbestimmung schon einen werthvollen Anhaltepunkt der Bestimmung des Werthes der Seife. Da es nun der Seifenfabrikant in seiner Macht hat, je nach der Natur der angewendeten Fettsubstanzen aus 100 Th. Fett 300 Th. anscheinend guter und harter Seife zu fabriciren, so zeigt sich die Wichtigkeit der Wasserbestimmung. Mit der Wassermenge in genauer Beziehung steht eine andere Eigenschaft der Seifen, die bei ihrer Werthbestimmung nicht unberücksichtigt gelassen werden darf. Wenn der Wassergehalt der Seife so gering ist, daß er eine gewisse, für jede Seifensorte besondere Grenze überschritten hat, so werden die Seifen so hart, daß es große Mühe kostet, durch Reiben die nöthige Menge abzulösen, wobei, abgesehen von dem unnöthigen Kraftaufwande, die zu reinigenden Stoffe beträchtlich leiden. Dieser Uebelstand ist jedoch von untergeordneter Bedeutung,

da der materielle Werth einer derartigen Seife um so größer ist, und man erinnere sich, daß es früher „zur Zeit der Kernseife" in geordneten Haushaltungen Gebrauch war, Kernseife Jahrzehnte hindurch aufzubewahren, ehe man sie in Gebrauch nahm. Auf der andern Seite wird die Seife bei zu großem Wassergehalt zu leicht löslich in Wasser, wodurch ein großer Verlust herbeigeführt wird. Der Härtegrad der Seife bildet demnach einen zweiten Factor, der bei der Werthbestimmung der Seife zu berücksichtigen ist. Aber nicht der Wassergehalt und der Zustand der Härte einer Seife sind als die einzigen Kriterien bei der Beurtheilung einer Seife in Betracht zu ziehen. Es kommen noch andere Umstände in Betracht. Die nach dem Austrocknen der Seife zurückbleibende Substanz muß, wenn die untersuchte Seife als Kernseife verkauft worden war, neutrales fettsaures Alkali sein und darf weder freies Alkali, noch Kochsalz, noch unverseiftes Fett enthalten. Das Vorhandensein von freiem Alkali ist in den meisten Fällen nachtheilig, in einzelnen wieder vortheilhaft; unverbundenes Fett dagegen verhindert die Bildung von reichlichem Seifenschaum und ertheilt der Seife nach einiger Zeit einen ranzigen Geruch.

Aus dem Vorstehenden folgt, daß die richtige Werthbestimmung der Seife eigentlich eine chemische Analyse einschließt. Da, wie früher hervorgehoben, an die Stelle der Kernseifen gefüllte Seifen und zwar übermäßig stark gefüllte getreten sind, so wäre es an der Zeit, dem Mißbrauche mit der Seife eine Grenze zu stecken. Ebenso gut, wie in den meisten Ländern gesetzliche Bestimmungen über erlaubte und nicht erlaubte Zusätze zu den edlen Metallen und zum Zinn bestehen, würden ähnliche Bestimmungen über den erforderlichen Gehalt der Kernseife und der gefüllten Seife sich aus dem Grunde rechtfertigen, weil die Beurtheilung der Seifen nach dem äußern Ansehen so ungemein schwer ist, daß schon die Unterscheidung der beiden Hauptabtheilungen, der Kernseife und der gefüllten und geschliffenen große Uebung und Kenntniß voraussetzt (Heeren).

§. 302.

Heeren empfiehlt die von D'Arcet [1]) schon vor längerer Zeit vorgeschlagene Methode der Bestimmung der Fettsubstanzen einer Seife, um daraus den Werth derselben zu ermitteln. Man schneidet die zu untersuchende Seife in Späne, worauf man etwa 60 Gran (0,30 Grm.) genau abwägt und mit einer kleinen Menge destillirten Wassers übergießt; man erwärmt etwas, um die Lösung der Seife zu befördern, setzt dann etwa 20 Tropfen

[1]) F. A. Descroizilles, Alkalimeter, Eisenach 1833, p. 142.

Salzsäure hinzu und läßt das Gefäß, in welchem man die Auflösung der Seife vornahm, so lange in der Wärme stehen, bis das aus der Seife abgeschiedene Fett als klares Oel auf der Oberfläche des Wassers schwimmt. Darauf setzt man 60 Gran weißes Wachs hinzu und läßt das Ganze erkalten. Die erkaltete Fettmasse wird ausgepreßt, getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme giebt die Menge der in der Seife enthaltenen fetten Substanzen. Man würde einen kleinen Fehler begehen, wollte man aus der so gefundenen Fettmasse geradezu die Menge des zur Seife verwendeten Fettes berechnen, da das Fett während des Verseifens in Fettsäuren verwandelt wird, wodurch es unter Abscheidung des Glycerins $^1/_{20}$ an Gewicht verliert. Man erhält daher die Menge des zu der Seife verwendeten Fettes, wenn man zu der gefundenen Menge den neunzehnten Theil addirt [1]). Frische Kernseife giebt nach dieser Methode 61 — 68 Proc., gefüllte Seife $43^1/_5$ — 47 Proc. Fettmasse, doch würde eine solche gefüllte Seife schon als eine geringe zu betrachten sein. 54 Proc. Fettmasse für eine schon etwas abgetrocknete gefüllte Seife dürfte als Norm angenommen werden.

Kernseife löst sich fast vollständig in Alkohol, gefüllte Seife hinterläßt die beigemengten fremden Salze.

In den meisten Fällen beschränkt sich der Consument auf die Ermittelung der Menge des in der Seife enthaltenen Wassers. Der Wassergehalt muß als einer der wichtigsten Factoren bei der Werthbestimmung angesehen werden, und es läßt sich aus demselben allein, vorausgesetzt, daß die Seife nicht zu große Mengen von fremdartigen Stoffen enthalte, der Werth einer Seife annähernd und mit großer Sicherheit bestimmen. Die Mittel, den Wassergehalt zu bestimmen, sind 1) Trocknen einer abgewogenen Menge geschabter Seife im Wasserbade, 2) die Methode des Aussalzens, nach welcher die frische Seife in gesättigte Kochsalzlösung eingetragen wird, wodurch sie sich beim Kochen zu einer festen wasserarmen Masse zusammenballt, die nach dem vorherigen Abspülen mit Wasser getrocknet und gewogen wird. Durch den Gewichtsverlust giebt sich der ursprüngliche Wassergehalt der Seife zu erkennen. Diese Prüfungsmethode ist wegen ihrer Einfachheit und genügenden Genauigkeit sehr zu empfehlen.

Stöckhardt erhielt (1845) bei der Prüfung verschiedener Seifensorten durch Austrocknen und Aussalzen folgende Resultate:

---

[1]) $^1/_{16}$ würde vielleicht richtiger sein. Nach Chevreul und Düffy geben die meisten Fettarten beim Verseifen gegen 94 Proc. Fettsäure und 8 Proc. Glycerin.

I. Kernseifen.	Wassergehalt.	Durch Aussalzen erhaltene ausgetrocknete Seife.
a) Talgseife, weiß	26,0	69
b) do. marmorirt	25,5	68
c) do. grau	27,2	68
im Durchschnitt	26,2	68,3
d) Talg-Palmölseife	24,0	70
e) Palmölseife	20,7	76
II. Gefüllte Seifen.		
im Durchschnitt	37,3	54,6

In neuerer Zeit tauchen nicht selten gefüllte Seifen auf, welche 64 Proc. Wasser enthalten und nach dem Aussalzen nur 20 — 21 Proc. trockene Seife geben.

Die hier und da vorgeschlagene Löffelprobe, welche sich auf die Beobachtung gründet, daß wasserreiche Seifen in einem Löffel erhitzt ohne Zersetzung schmelzen, während die trockenen Seifen sich nur aufblähen und sogleich brenzlich werden, liefert nur ungenaue Resultate.

Es wurde oben angeführt, daß eine normal bereitete Seife kein freies Alkali enthalten solle, obgleich dieser Forderung in der Praxis niemals entsprochen wird. Eine Grenze anzugeben in Betreff des freien Alkalis, über welche hinaus eine Seife zu einer fehlerhaften werde, ist nicht wol möglich, da die Eigenschaften, welche die verschiedenen Gewerbtreibenden von einer Seife verlangen, so überaus verschieden sind. Der Färber und Zeugdrucker, welcher die Seife zum Schönen in Krapp ausgefärbter Baumwollstoffe anwendet, verlangt eine möglichst neutrale Seife, da durch ungebundenes Alkali die Farbennüance alterirt wird, und bezahlt für eine solche, selbst bei größerem Wassergehalt, oft mehr als für eine trockene, aber an Alkali reichere; die Wollspinnereien, die Bleichereien, die Tuchfabriken dagegen ziehen eine alkalische Seife vor. In der Mitte zwischen beiden stehen die Hausseifen, welche auf 100 Pfd. Fettsäuren 2 — 3 Proc. freies Natron enthalten. Kernseifen, welche nur 2,1 Proc. freies Alkali auf 100 Proc. Fettsäure enthalten, können als hinlänglich neutral betrachtet werden.

Zu den wirkungslosen Stoffen in der Seife gehören außer dem Wasser Kochsalz und andere aus der Lauge herrührende Salze, ferner das Glycerin, welches letztere indessen der Seife, namentlich der Toilettenseife, die Eigenschaft ertheilt, die Haut geschmeidig zu machen. Da diese Stoffe die Wirksamkeit der Seife in keiner Weise hemmen, so können sie als indifferenter Ballast angesehen werden; bei der Werthbestimmung der Seifen ist dagegen ihre Menge zu ermitteln.

Die Kernseifen enthalten im Durchschnitt höchstens 1,6 Proc. fremde

Salze und nur Spuren von Glycerin, die gefüllten Seifen dagegen 3,5 — 5,5 Proc. an fremden Salzen und etwa 2,5 Proc. an Glycerin.

In 100 Theilen Kernseife und gefüllter Seife sind an wirksamen und unwirksamen Bestandtheilen vorhanden:

	Kernseife.		Gefüllte Seife.	
	α) wirksame Bestandth.	*β) unwirksame Bestandth.*	*α) wirksame Bestandth.*	*β) unwirksame Bestandth.*
Wasser	—	21,9	—	36,6
Fettsäure	64,9	—	46,6	—
Gebundene Alkalien	8,2	—	6,6	—
Freie Alkalien	1,5	—	2,4	—
Fremde Salze	—	1,6	—	3,2
Glycerin	—	—	—	2,5

Die wirksamen Bestandtheile der Kernseifen verhalten sich also zu denen der gefüllten Seifen wie 74,6 : 55,6. 100 Th. Kernseife würden daher in ihrer Wirkung gleichzusetzen sein 137,4 Th. gefüllter Seife. Von andern Verunreinigungen, die zuweilen in der Seife wahrgenommen wurden, sei das Stärkemehl erwähnt. Pohl theilte (1851) mit, daß eine mit Stärke verfälschte Seife in Wien im Verkehr vorkomme, die auf kaltem Wege durch Rühren, aus 6 – 10 Pfd. Stärke, 40 — 60 Pfd. Fettsubstanzen und 100 Pfd. Soda (mit 110 Pfd. Kalk zu Aetzlauge von 18° B. gemacht) dargestellt werde. Das Product fühlt sich elastisch an, ist auf dem Schnitt ziemlich weiß, ganz homogen und wird beim Trocknen holzbraun. Eine Probe dieser Seife gab:

Fette Säuren	53,82	Proc.
Stärkemehl	6,17	„
Wasser	36,41	„
Natron	3,60	„

§. 303.

Wenn es sich um genauere chemische Analyse einer Seifensorte handelt, hat man auf folgende Weise zu verfahren:

1) 50 Grm. der frischen Seife werden fein geschabt und im Wasserbad vollständig ausgetrocknet; aus dem Verlust ergiebt sich der Wassergehalt;

2) $12^1/_2$ Grm. frischer geschabter Seife werden der Luft so lange ausgesetzt, bis das freie Alkali derselben zu kohlensaurem geworden, sodann getrocknet und in Alkohol gelöst;

a) in dem Rückstand, der dabei ungelöst zurückbleibt, findet man

α) durch Wägung den Gesammtgehalt an freiem Alkali (als kohlensaures) und fremden Salzen,

β) durch Neutralisation mit einer Probesäure (p. 24) die Menge der freien Alkalien,

γ) durch Subtraction der letztern die Menge der fremden Salze.

b) Die bei 2) erhaltene alkoholische Lösung wird bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, mit Wasser versetzt und durch Salzsäure zerlegt, die erhaltenen fetten Säuren werden nach dem Auswaschen bis zur Entfernung aller Wassertheile im Wasserbad erhitzt.

c) Die wässerige Flüssigkeit von b wird abgedampft und geglüht; der Rückstand wird als Chlornatrium betrachtet und daraus das Natron durch Rechnung gefunden.

3) Um das freie unverbundene Fett zu bestimmen, zersetzt man 10 Grm. der frischen Seife mit Salzsäure, verseift die Fettsubstanz mit Baryt und zieht die Barytseife mit Alkohol aus, wobei nur das unverseifte Fett gelöst wird.

4) Um einen annähernden Schluß auf die Alkalinität einer Seife zu gestatten, löst man 5 Grm. frischer Seife in Wasser und setzt zu der Lösung in der Siedehitze so lange saures weinsaures Kali, bis sich eine Trübung von ausgeschiedener Fettsäure zu zeigen beginnt. Da hierbei das in der Seife vorhandene ätzende und kohlensaure Alkali sich zuvor mit der freien Säure des Weinsteins verbindet, ehe die letztere die Seife zersetzen kann, so wird die Menge des verbrauchten Weinsteins die Quantität des freien Alkalis zu beurtheilen gestatten.

5) Die Natur der fetten Säuren in der Seife erfährt man, indem man etwa 5 Grm. der Seife in Wasser löst, die Lösung mit Schwefelsäure zersetzt und den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt der fetten Säuren ermittelt, obgleich daraus mit Bestimmtheit die Art der fetten Säure sich nicht ergiebt, da man es stets mit einem Gemenge von mindestens drei verschiedenen fetten Säuren zu thun hat und der Schmelzpunkt eines Gemenges mehrerer Fettsäuren nach der Untersuchung von Heinz stets weit niedriger ist, als er es der Berechnung nach sein sollte. Im Allgemeinen kann man mit Stöckhardt annehmen, daß die aus den gefüllten Seifen ausgeschiedenen fetten Säuren durchgehends einen niedrigern Schmelzpunkt besitzen, als die aus den Kernseifen erhaltenen fetten Säuren. Aus Stöckhardt's Untersuchungen ergab sich, daß bei folgenden Temperaturen erstarrende fette Säuren nachstehende zur Seifenfabrikation verwendete Fettsubstanzen erzeugten:

bei 44—45° reinen Talg,
bei 38—39° Palmöl,
bei 32—33° 3 Th. Talg und 1 Th. Cocosnußöl,
bei 29—30° 2 Th. Talg und 1 Th. Cocosnußöl,
bei 27—28° 1 Th. Talg und 1 Th. Cocosnußöl oder 1 Th. Palmöl und ½ Th. Cocosnußöl,
bei 23—24° reines Cocosnußöl.

Oft zeigt schon der Geruch, welcher sich im Augenblicke der Zersetzung der Seife durch Säuren in der Wärme entwickelt, die Natur der zur Seifenbereitung angewendeten Fettsubstanz, mindestens jener, deren Geruch vorherrscht, an.

§. 304.

Die von Bolley empfohlene Methode der Seifenprüfung ist folgende: Man wägt 1 Grm. der zu untersuchenden Seife ab und übergießt diese Menge in einem kleinen Becherglase mit Aether, in welchem die Auflösung nicht stattfindet und fügt dazu ein etwas geringeres Volumen von reiner Essigsäure. Es bilden sich sofort zwei Schichten, deren obere ätherische die fette Säure (oder das Harz), die untere wässerige das essigsaure Alkali und die fremden Salze der Seife enthält, während unlösliche Beimengungen je nach ihrer Beschaffenheit in verschiedener Form abgeschieden sind. Sand, Bimssteinpulver und dgl. findet sich am Boden des Glases ausgeschieden; andere, organischen Ursprungs, wie z. B. Stärkemehl, sind suspendirt, in der Flüssigkeitsschicht unter dem Aether. Mit Hülfe einer Pipette werden beide Flüssigkeitsschichten von einander getrennt, die ätherische Lösung im tarirten Bechergläschen über dem Wasserbade verdunstet und die rückständige Fettsäure (oder Harz) gewogen. Wenn mehrere Versuche mit derselben Seife gemacht werden, so zeigt sich eine Uebereinstimmung des Fettgehaltes, die bis auf die Procente in der Regel zutrifft, nur in den Tausendsteln finden sich die Abweichungen. Die wässerige Flüssigkeit dampft man in einer Platinschale bis zur Trockne ab und ermittelt den Gehalt an Alkali nach bekannten Methoden.

Zur genauen Ermittelung des Handelswerthes einer Seife ist auch von Alex. Müller (in Stockholm) ein Verfahren vorgeschlagen worden, welches zunächst den bei Weitem am meisten vorkommenden Natronseifen gilt.

Die abgewogene Seife von 2 — 3 Grm. wird in einem tarirten Becherglas von ungefähr 160 Cubikcentim. Inhalt durch 80 — 100 Cubikcentim. Wasser unter Erhitzen im Wasserbad gelöst und dazu nach und nach die muthmaßlich 3 — 4fach größere Menge verdünnte Schwefelsäure, als zur Zersetzung der Seife nöthig ist, aus einer Burette gegossen. Wenn sich nach mehrmaligem Umrühren die Fettsäure auf der wässerigen Lösung in durchsichtiger klarer Schicht abgeschieden hat, läßt man erkalten, bringt darauf den Inhalt des Becherglases auf ein befeuchtetes, vorher bei 100° getrocknet gewogenes Filtrum und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus. Einstweilen hat man das Becherglas in ein Wasserluftbad gestellt, so daß es, bereits trocken, das ausgewaschene und abgetropfte Fil-

trum, welches man auf seine Oeffnung wie in einen Trichter setzt, im Trocknen unterstützt; die Fettsäure durchzieht alsbald das Papier und fließt endlich größtentheils auf den Boden des Becherglases, — das Mehrgewicht dieses nach dem Abkühlen gegen früher giebt mit Abzug des Filtergewichts den Fettsäuregehalt. Ein zweimaliges Trocknen und Wägen hat man nicht nöthig, wenn an der erkalteten Glaswand innerhalb kein Hauch zu bemerken ist, welcher von einer Spur noch vorhandenen Wassers herrühren würde. Sollte die Menge des zum Marmoriren der Seife zugesetzten Eisenoxydes beträchtlich sein, so findet man sie leicht durch Einäschern des Filters und Gewichtsbestimmung des Rückstandes.

Die von der Fettsäure auf dem Filter abgelaufene Flüssigkeit hat man nebst Waschwasser in einem ausreichend großen Becherglas aufgefangen, man färbt sie mit Lakmustinctur und versetzt sie bis zu eintretender Bläuung mit einer titrirten alkalischen Flüssigkeit. Die Differenz der auf die früher zugegossene Schwefelsäure berechneten und der bei dem letzten Versuch verbrauchten Menge alkalischer Lösung läßt den Gehalt der Seife an wirksamem Alkali berechnen.

Beispiel.	2,386 Grm.	Seife (zum Theil Cocosnußölseife)
	1,795 „	Fettsäure mit Filter
	0,444 „	Filter
	1,351 Grm.	Fettsäure = 56,62 Proc.

28,0 Kubikcentim. für die Zersetzung der Seife verwendete Schwefelsäure, von welcher 100 Kubikcentim. 2,982 Grm. kohlensaurem Natron entsprechen.

17,55 Kubikcentim. alkalischer Flüssigkeit, welche zur Sättigung der erwähnten Säurenmenge diente und von welcher 100 Kubikcentim. gleichviel Kubikcentim. jener Säure sättigen.

10,45 Kubikcentim. zur Sättigung des in der Seife enthaltenen Alkali nöthigen Schwefelsäure entsprechen 0,1823 Grm. Natron = 7,64 Proc.

Eine Bestimmung des Alkali als schwefelsaures Salz ergab in einem andern Seifenquantum 9,57 Proc. Natron, indem hierzu das der Seife beigemengte Kochsalz und Glaubersalz sein Alkali lieferte.

Die hier gegebene Methode theilt mit den gewöhnlichen die Unvollkommenheit, daß der Fettsäure unverseiftes Fett, dem gebundenen Alkali das beigemengte Hydrat oder Carbonat, dessen Gegenwart man leicht aus dem Aufschäumen der Seifenlösung bei dem Schwefelsäurezusatz erkennt, gleichgestellt wird; doch kann ihr daraus wol kein Vorwurf gemacht werden. Abgesehen davon, daß derartige subtilere Bestimmungen immer den Chemikern von Fach überlassen bleiben müssen, schließen sich, bei gewissem Alter der

Seife wenigstens, freies Alkali und unverändertes Fett aus; es verräth sich ferner ein bedeutender Ueberschuß des einen oder andern Bestandtheils alsbald durch entsprechende Abweichung der Seife von den charakteristischen Eigenschaften eines guten Productes, und ein geringerer Ueberschuß kann hinlänglich genau aus dem Verhältniß des Alkali beurtheilt werden, welches, Natriumoxyd vorausgesetzt, bei einer reinen Cocosölseife nicht über 13 Proc., bei einer Talgseife nicht unter 11,5 Proc. des Fettsäuregehaltes betragen soll, bei Palmöl- und gemischten Seifen aber der einen oder andern Grenze sich nähern wird.

§. 305.

Zusammenstellung einiger älteren und neueren Seifenanalysen.

Thénard [1]) fand in 100 Th. Oelseife			Braconnot in	Pelletier in	Roard in
	weißer Talgseife	marmorirter	Marseiller Seife	gewöhnl. franz. Seife	
Natron	4,6	6	10,24	8,56	6,13
Fettsubstanz	50,2	64	68,40	60,94	41,58
Wasser	45,2	30	21,36	30,50	52,92

Nach den Analysen von Ure [2]) bestand

aus	Londoner Talgseife	Castilische Seife	Weiße Seife		Braune Harztalgseife
Natron	6	9	6,4		6,5
Fettsubstanz	52	76,5	60,0	u. Harz	70,0
Wasser	42	14,5	33,6		23,5

In Schmierseife wurde nach Dumas gefunden:

	belgische	schottische	mit Rüböl fabricirte schottische	mit Baumöl dargestellte schottische
Kali	7	8	10	10
Oel	36	47	51,66	48
Wasser	57	45	38,34	42

Stöckhardt fand in 100 Th. Seife:

Kernseife	Weiße Talgseife	Marmorirte Talgseife	Palmölseife
Natron	9,7	9,7	9,7
Fettsubstanz	61,0	72,3	61,2
Wasser	23,8	14,8	24,8

[1]) J. L. Thénard, Lehrbuch d. Chemie, Bd. IV. 3 p. 1226.

[2]) Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, Bd. VI. p. 779.

Gefüllte Seife	Talgseife	Palmölseife	Cocosnußölseife
Natron	8,8	8,0	9,0
Fettsubstanz	42,8	49,6	46,4
Wasser	39,1	35,4	36,8

A. Faißt untersuchte 1852 eine aus Italien bezogene Seife von vorzüglichen Eigenschaften, die sich besonders zum Rasiren eignet. Es zeigte sich, daß dieselbe aus Hammeltalg und gewöhnlicher käuflicher Potasche dargestellt worden war; da aber die Potasche sich nicht mit dem Talge, sondern nur mit der Fettsäure verseifen läßt, so ist es wahrscheinlich, daß man diese Seife durch Verseifung von Hammeltalg mit Kalkhydrat, Zersetzen der Kalkseife durch Schwefelsäure oder Salzsäure und Verseifen der ausgeschiedenen Fettsäuren mit Potasche dargestellt hat. In 100 Th. der untersuchten Seife waren enthalten:

Fettsäuren	57,14
Gebundenes Kali	10,39
Schwefelsaures Kali, Chlorkalium mit etwas kohlens. Kali	4,22
Kieselerde	0,46
Wasser	27,68

Calvert fand 1853 bei der Untersuchung von englischen Seifen zu technischen Zwecken:

	in der Seife der Zeugdrucker	Seidenfärber	Wollmanufacturen
Natron	6,0	8,1	8,6
Fettsubstanz	64,0	61,9	61,4
Wasser	30,0	30,0	30,0

§. 306.

Unlösliche Seifen.

Alle Seifen, welche nicht Kali oder Natron zur Base haben, sind im Wasser und Alkohol unlöslich. Viele dieser unlöslichen Seifen sind für die Technik von großer Wichtigkeit und dürften noch ausgedehnterer Anwendung fähig sein.

Die Kalkseife spielt eine wichtige Rolle in der Stearinkerzenfabrikation. Man erhält sie entweder direct durch Verseifen von Fett mit Kalkhydrat oder Aetzkali oder durch Zerlegen von in Wasser löslicher Seife mit einem löslichen Kalksalze; sie bildet sich daher fortwährend, wenn Seife in hartem Wasser gelöst werden soll. Die Baryt- und Strontianseife sind der Kalkseife sehr ähnlich. Magnesiaseife bildet sich nur schwierig auf directem Wege, indirect bildet sie sich unter Anderm beim Auflösen von gewöhnlicher Seife in Meerwasser. Die Thonerdeseife ist ohne Zweifel eine der wichtigsten unlöslichen Seifen; Thonerde verseift die Fette nicht, wenn man aber Kali oder Natron als vermittelnde Körper anwendet, so bildet sich Thonerdeseife,

welche wiederholt vorgeschlagen worden ist, um Gewebe, Holz u. dgl. wasserdicht zu machen. So schlägt Jarry vor, Holz (Eisenbahnschwellen) durch Tränken mit stearinsaurer Thonerde vor Feuchtigkeit zu schützen, was wol beachtet zu werden verdient. Das in den letzten Jahren vielfach zur Anwendung gekommene Mittel, Zeuge durch Behandeln mit essigsaurer Thonerde und dann mit Seifenlösung wasserdicht zu machen, beruht gleichfalls auf der Bildung von Thonseife. Beim Aviviren mit Thonerdesalzen gebeizter und gefärbter und bedruckter Zeuge mit einer Lösung von Seife bildet sich auch ölsaure Thonerde.

Die Manganseife wird durch Zersetzen von schwefelsaurem Manganoxydul mit gewöhnlicher Seife oder durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in Oelsäure durch Kochen dargestellt. Die Zinkseife, durch doppelte Zersetzung aus schwefelsaurem Zinkoxyd und Seife oder durch Verseifen von Zinkweiß (Zinkoxyd) mit Olivenöl oder Fett in der Wärme dargestellt, bildet eine gelblichweiße Masse, die nach der ersten Methode erhalten, schnell zu einer zerreiblichen Masse eintrocknet, durch Verseifen von Zinkweiß bereitet dagegen als pflasterähnliche Substanz (Zinkpflaster) erscheint. Die Zinkseife bildet sich ferner bei der Anwendung von Zinkweiß als Oelfarbe. Die Bleiseife (Bleipflaster) wird durch Verseifen von Bleiglätte oder Bleiweiß mit Olivenöl oder durch Zersetzung von essigsaurem Bleioxyd mit löslicher Seife erhalten. Eine gelblichweiße pflasterähnliche Masse, die auch in dem Bleiglättfirniß enthalten ist. Die Zinnseife, durch doppelte Zersetzung von Zinnchlorür oder Zinnchlorid mit Seife erhalten, bildet sich beim Aviviren der mit Zinnlösung vorgebeizten und mit Krapppräparaten ausgefärbten Zeuge. Die Kupferseife entsteht durch Fällen von Kupfervitriollösung mit Seife; sie ist eine grüne, trockne und spröde werdende, wenig in Alkohol, leichter in Aether und Oelen lösliche Masse, welche man auch durch Kochen von Oelsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd darstellen kann. Sie macht einen Bestandtheil des Glühwachses (Bd. I. p. 358) aus. Ein Gemenge von Kupfer- und Eisenseife, durch Fällen einer Lösung von Kupfer- und Eisenvitriol mit Seife dargestellt, dient mit Bleiglättfirniß und Wachs zusammengeschmolzen, um Gypsabgüssen einen sehr dauerhaften grünen, bronzeähnlichen Ueberzug zu geben. Die Quecksilberseife, aus Quecksilberchlorid und Seife dargestellt, ist klebrig, schwierig trocknend, weiß, wird durch Luft und Licht grau und in der Wärme flüssig; ist schwer in Alkohol, leicht in Oel löslich. Nach den Versuchen von Deyeur liefert Quecksilberlösung mit Oel und Wasser gekocht Quecksilberpflaster. Quecksilberseife findet sich ferner in alter Quecksilbersalbe und Quecksilberpflaster der Officinen, während die frisch bereiteten Präparate das Quecksilber metallisch und höchst fein zertheilt

enthalten. Die Silber-, Gold- und Platinseife, durch doppele Zersetzung dargestellt, haben bisjetzt keine Anwendung gefunden. Die Goldseife möchte zur Erzeugung von Glanzvergoldung auf Porcellan, die Silberseife als haarschwärzendes Mittel Beachtung verdienen.

Die Borsäure und der Borax.

§. 307.

Borsäure.

Die Borsäure (Borarsäure, acide borique, *boracic acid*) $B\,O_3$ findet sich in der Natur mit Hydratwasser verbunden in dem Sassolin $BO_3 + 3\,HO$ aus

Borsäure	BO_3	35	56,38
Wasser	HO	27	33,62
		62	100,000

bestehend, ferner in folgenden Mineralien:

Boracit (borsaurer Magnesia)	mit	69,29	Proc.	Borsäure
Rhodicit (borsaurem Kalk)	„	30—45	„	„
Hydroboracit	„	47	„	„
Tinkal oder Borar (borsaur. Natron)	„	36,53	„	„
Datolith (Boro-Silicat)	„	18	„	„
Botryolith (desgl.)	„	20,35	„	„
Arinit (desgl.)	„	2 — 6,6	„	„
Turmalin (Schörl) (desgl.)	„	2—11,8	„	„

In kleiner Menge kommt die Borsäure auch in vielen Mineralwässern vor.

Das Borsäurehydrat kommt als Sassolin in mehreren vulkanischen Gegenden, besonders auf einer der liparischen Inseln (Volcano) in Verbindung mit Schwefel, in den heißen Quellen von Sasso bei Siena und vor Allem in den Lagunen von Toscana vor. Höffer und Mascagni wiesen zuerst 1776 die Borsäure in diesen Gewässern nach. Nahe bei der Küste entsteigen dem Boden heiße Wasserdämpfe (soffioni), welche Borsäure mit sich führen. Es bilden sich kleine Sümpfe und die Ausbeute dieser Lagoni wurde für Toscana eine reiche Erwerbsquelle. Die Borsäurelagunen liegen zerstreut auf einem Raume von etwa sechs Meilen im Umfange. Schon aus der Ferne sieht man Dampfsäulen emporsteigen, bald mehr, bald weniger, je nach der Jahreszeit. In der Nähe ist die Hitze sehr bemerkbar und der Anblick ein eigenthümlich ergreifender. Die geräuschvolle Thätigkeit der Naturkräfte, das Sprudeln des siedenden Wassers und der zitternde Boden erfüllen den Beschauer mit Grauen und so verdient das Volk Nachsicht, wenn es in dem Wahne befangen war, es seien hier der Hölle Pforten.

Nicht ohne Entsetzen zogen Wanderer vorüber, eifrig den Rosenkranz betend, denn nicht selten gingen Thiere zugrunde, die sich verirrten und in die tiefen Quellen stürzten; selbst Menschen verloren auf diese Weise ihr Leben. Seit dem Jahre 1818 wurden künstliche Lagunen angelegt, um die Borsäure der Suffioni fabrikmäßig zu gewinnen. Die ersten Lagunen entstanden am Monte Cerboli und somit war der Grund gelegt zu dem Orte, welcher später nach dem Besitzer Larderell Larderello genannt wurde. Später entstanden noch mehrere andere Borsäurefabriken, so zu Lustignano, am Monte rotondo, zu San Federigo, Castell nuovo, Sasso, Serrazzano und Lago, von denen eine jede 8, 15, 17, 30, selbst 35 Lagunen besitzt.

Der Boden der natürlichen Lagunen ist aus Schlamm gebildet, der durch ein scheinbares Sieden ununterbrochen bewegt wird, eine Erscheinung, die von der unausgesetzten Bildung von Fumarolen herrührt. In der Regel finden sich die Mündungen der Dampfquellen an den tiefsten Stellen der Thäler; das daraus durch Abkühlung condensirte Wasser verbreitet sich dann über das umliegende Terrain und bildet daraus einen Sumpf, in welchem sich alle in den Fumarolen enthaltenen verdichtbaren Stoffe absetzen.

Nach einer Untersuchung von Payen bestehen die Dämpfe der Fumarolen aus durch Abkühlung verdichtbaren und nicht verdichtbaren Stoffen. Die ersteren bestehen aus Wasser, schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Ammoniak, Chloreisen, Salzsäure, organischer Substanz, einem ätherischen Oele von Fischgeruch, Thon, Sand und kleiner Menge von Borsäure; der nicht condensirte gasförmige Theil der Fumarolen bestand aus

Kohlensäure	0,573
Stickstoff	0,348
Sauerstoff	0,0657
Schwefelwasserstoff	0,0133

Payen fand in den Fumarolen eine so äußerst geringe Menge Borsäure, daß man durch alleinige Condensation der Dämpfe die Borsäure daraus kaum würde gewinnen können. Gehen die Fumarolen aber durch ein mit Wasser angefülltes Bassin, wie es in den natürlichen und künstlichen Lagunen der Fall ist, so findet sich nach einiger Zeit in dem Wasser derselben so viel Borsäure, daß deren Fabrikation daraus ermöglicht ist. Dieses Factum sucht Payen durch die Annahme zu erklären, daß in dem zerklüfteten Gesteine, durch welches die Fumarolen in die Lagunen treten, abgelagerte Borsäure sich befinde. Es scheint daher das zeitweilige Eindringen von Wasser in die Klüfte und Spalten nothwendig, um die daselbst abgelagerte Borsäure mit den Wasserdämpfen emporzureißen.

Den Angaben Payen's zuwider fand C. Schmidt (aus Dorpat) in neuerer Zeit (1855), daß in den Fumarolen, noch ehe sie in das Wasser der Lagunen treten, Borsäure enthalten sei, daß die unmittelbar ohne Wasserzutritt verdichteten Dämpfe präformirte Borsäure neben Kohlensäure und Ammoniak in großer, Schwefelwasserstoff in kleiner Menge enthalten. Das Fumarolenliquidum enthält ungefähr 0,1 Proc. Borsäure.

§. 308.

Theorie der Bildung der natürlichen Borsäure.

Dumas und nach ihm Payen stellen zur Erklärung der Bildung der vulkanischen Borsäure die Hypothese auf, daß im Innern der Erde ein Lager von Schwefelbor ($B\,S_3$) sich befinde, welches, wenn es mit dem Meerwasser in Berührung kommt, sich mit dem Wasser zu Borsäure und Schwefelwasserstoff umsetze:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Schwefelbor} & B\,S_3\\ \text{Wasser} & 3\,H\,O\end{array}\right\}\ \text{geben}\ \left\{\begin{array}{l}\text{Borsäure } B\,O_3\\ \text{Schwefelwasserstoff } 3\,H\,S\end{array}\right.$$

Allerdings ist eine Schwefelwasserstoffentwickelung in den Lagunen stets zu bemerken, welche aber wahrscheinlich nur in einem zufälligen Zusammenhange mit der Borsäure steht. Durch die bei dieser Zersetzung entstandene Wärme soll sich außerdem durch Zersetzen des Chlormagnesiums des Meerwassers Salzsäure und Magnesia, durch die Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Körper kohlensaures Ammoniak erzeugt haben. Die bei dieser Reaction entstandene abgelagerte Borsäure wird später durch Wasserdämpfe getroffen und mit diesen fortgerissen und auf die Oberfläche der Erde gebracht.

Bolley erklärt die Bildung der Borsäure und des Sassolins aus dem Verhalten des Borax zu Salmiak, da sich ebenso wie der Borax, auch der Boracit, Datolith, Turmalin und Axinit verhält. In vulkanischen Gegenden ist bekanntlich das Vorkommen des Salmiaks etwas sehr Gewöhnliches; es bedarf daher nur zur Borsäurebildung des gleichzeitigen Vorkommens eines solchen Minerals. Bei überschüssigem Salmiak wird nämlich der Borax vollständig in Chlornatrium und Borsäure zerlegt, wahrscheinlich geschieht dasselbe auch bei andern Borsäureverbindungen.

Die Hypothese Bolley's nimmt zur Erklärung der Bildung der vulkanischen Borsäure den Salmiak, ebenfalls ein vulkanisches Product, zu Hülfe, welches indessen, andern Beobachtungen zufolge, nicht vor der Borsäure schon da war, sondern sich gleichzeitig mit derselben bildete. Nach einer zuerst von mir ausgesprochenen Ansicht, die später durch Bechi in Florenz ihre Bestätigung fand, befindet sich im Erdinnern Borstickstoff (B N),

welcher ebenso wie der von Wöhler künstlich dargestellte durch heiße Wasserdämpfe in Borsäure und Ammoniak zerlegt wird:

Borstickstoff	$B\,N$	geben	Borsäure	$B\,O_3$
Wasserdämpfe	$3\,H\,O$		Ammoniak	$N\,H_3$

Auch Warington [1]) leitet die Entstehung der Borsäure und des Ammoniaks in Vulkanen aus der Zersetzung von Borstickstoff durch Wasserdämpfe ab und will an der Borsäure und dem Salmiak von der liparischen Insel Volcano noch unzersetzten Borstickstoff gefunden haben. Es unterliegt keinem Zweifel, daß auch durch die Zerlegung borsäurehaltiger Gesteine durch Salzsäure oder Schwefelsäure in vulkanischen Gegenden sich Borsäure bilden kann. G. Bischof ist der Ansicht, daß die Borsäure in den Suffioni von Toscana und auf Volcano von der Zersetzung borsaurer Salze in der Tiefe herrühre, und glaubt, daß die Turmaline die hauptsächlichsten primären borsäurehaltigen Mineralien seien.

§. 309.

Gewinnung der Borsäure.

Um die Borsäure zu gewinnen, legt man über den Zerklüftungen, aus welchen sich die Fumarolen entwickeln, mehrere gemauerte Bassins übereinander an, in welche so viel als möglich Suffioni münden. Das oberste Bassin ist mit reinem Wasser angefüllt, aus diesem strömt es in die tieferstehenden, bis dasselbe mit Borsäure gesättigt ist. Das Wasser bleibt ungefähr 24 Stunden lang in jedem Bassin; das Wasser derselben wird durch die zuweilen sich heftig entwickelnden Suffioni heftig bewegt. Nachdem die Borsäurelösung alle Bassins (künstliche Lagunen) durchlaufen hat, läßt man sie in große Cisternen fließen, in welchen sich die Unreinigkeiten (Gyps, Thon u. s. w.) absetzen. Aus dieser Cisterne fließt die Lösung in die Abdampfpfannen. Zum Abdampfen der Borsäurelösung benutzt man die Wärme derjenigen Suffioni, welche wegen ungünstiger Lage sich nicht zur Anlegung von Lagunen eignen. Man umgiebt die Dampfquellen mit einem hölzernen Kamin und leitet sie in gemauerten unterirdischen Kanälen unter die Abdampfbatterien. In den Pfannen setzen sich noch verschiedene Unreinigkeiten, namentlich Gyps ab. Sobald die Lösung ein spec. Gewicht von 1,070 — 1,08 bei 80° zeigt, bringt man sie in hölzerne, mit Blei ausgefütterte Krystallisirgefäße, in welchen sich die Borsäure krystallinisch absetzt;

[1]) Warington (1854), Chemic. Gazette 1854, p. 419; Journ. f. prakt. Chem., LXIV. p. 438.

man läßt in Körben die Mutterlauge abtropfen und trocknet sie in einem Trockenofen, der ebenfalls durch die Wärme der Suffioni geheizt wird.

Auf vorstehende Weise wird im Allgemeinen in Toscana die Borsäure gewonnen. Es lassen sich aber nicht alle Borsäure führenden Terrains nach dem gewöhnlichen Verfahren ausbeuten; man hat deshalb zur Gewinnung der Borsäure aus dem Wasser des Monte-rotondo-Sees mit vollständigem Erfolge ein neues Verfahren eingeführt. Dieser See ist circa $7^1/_2$ Hektaren groß, sein Wasser ist warm, schwefelwasserstoffhaltig und enthält Borsäure, die schwefelsauren Salze von Ammoniak, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Thonerde, eine gefärbte organische Substanz und Spuren von Chlor. Der Borsäuregehalt dieses Wassers betrug ursprünglich nur etwa $^1/_{2000}$ und wegen dieses geringen Gehaltes wurde dasselbe nicht zur Borsäuregewinnung benutzt. Das den See umgebende Terrain läßt hier und da schwache Dampfströme hervortreten, die, wenn sie in gewöhnlicher Weise benutzt worden wären, keine erhebliche Menge von Borsäure gegeben haben würden; das Abdampfen des Wassers mittelst Brennmaterial war aber bei dem geringen Gehalt desselben nicht statthaft. Der See wurde daher mit einem Graben umgeben, der das Quellwasser, welches sonst in den See floß, sowie den größern Theil des sonst in den See fließenden Regenwassers, auffängt. In Folge dieser Einrichtung enthält das Wasser des Sees nun etwa 2 pro Mille Borsäure, also in gleichem Gewichte 4 Mal so viel als früher. Man hat ferner Bohrlöcher, im Mittel von 45 Metern Tiefe angelegt, aus denen reichlich heiße Dämpfe ausströmen, welche man zum Abdampfen des Wassers benutzt. Die den Bohrlöchern entströmenden heißen Dämpfe enthalten im Allgemeinen ziemlich beträchtliche Mengen Borsäure, welche man durch eine partielle Condensation gewinnt, worauf der nicht condensirte Dampf zum Heizen der Kessel dient.

In dem Grade, als der Verbrauch der Borsäure zugenommen hat, macht man bezüglich ihrer Reinheit immer größere Ansprüche. Früher begnügte man sich mit einer Säure, welche 70 — 80 Proc. Borsäurehydrat enthielt, gegenwärtig will man nur gereinigte Säure, die höchstens 10 Proc. Unreinigkeiten enthält. Die rohe toscanische Borsäure besteht in 100 Theilen: aus

krystallisirter Säure	78 — 89
schwefelsaurem Ammoniak " Thonerde " Kalk " Eisenoxydul	14 — 8
Thon, Sand Schwefel	2,5 — 1,5
Wasser	7,0 — 5,75

organischer Substanz Schwefelsäure	2,5 — 1,0

Man reinigt sie durch Umkrystallisiren und Behandeln der Lösung mit Thierkohle. Clouet schlägt vor, die rohe Borsäure behufs ihrer Reinigung mit 5 Proc. gewöhnlicher Salpetersäure zu vermischen, die Masse einige Stunden lang liegen zu lassen und sie dann in einem Ofen zu erhitzen. Durch diese Behandlung werden sowol die organischen Stoffe als auch die Ammoniaksalze, welche in der rohen Borsäure enthalten sind, zerstört und verflüchtigt, und man erhält aus derselben einen viel reineren Borax als bei der Anwendung der rohen Säure.

Die Mutterlauge nach dem Herauskrystallisiren des größten Theils der Borsäure hat folgende Eigenschaften: Spec. Gewicht bei 18° C. = 1,098 bis 1,1046. Sie ist klar, hellgelblich, entwickelt beim stärkern Eindampfen Ammoniak, dann Schwefelsäure und hinterläßt beim Rothglühen eine geschmolzene, graue, sauer reagirende Masse. Ihre Zusammensetzung in 100 Th. war nach C. Schmidt:

	a.	b.
Schwefelsaur. Ammoniak	5,328	9,667
Schwefelsaur. Magnesia	4,116	1,843
Schwefelsaur. Kalk	0,160	0,102
Schwefelsaur. Kali	1,086	0,419
Schwefelsaur. Natron	0,266	0,515
Salmiak	0,178	0,109
Ammoniak	0,139	0,614
Eisenoxyd und Thonerde	0,019	0,011
Borsäure	1,754	3,093
Wasserfreie Salze	13,066	16,373

a war von Abich im Jahre 1850 mitgebracht, *b* von C. Schmidt im Juni 1855 geschöpft worden.

Der dunkelgraue Lagunenschlamm besteht aus Gyps, unterschwefligsauren und schwefelsauren Salzen der Magnesia, des Ammoniaks und geringen Mengen Kali und Natron, etwas Schwefelammonium und kohlensaurem Ammoniak und dolomitischem Kalkthon, durch Schwefeleisen gefärbt.

Ehedem, als die Borsäure nur mehr pharmaceutische Verwendung fand, bereitete man die Borsäure, indem man 1 Th. Borax in 4 Th. siedendem Wasser löste und 1/3 Th. Schwefelsäure oder besser 1/2 Th. Salzsäure von 1,2 spec. Gew. zusetzte. Die Säure scheidet sich dabei beim Erkalten ab und wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

§. 310.

Eigenschaften und Verwendung der Borsäure.

Die gereinigte krystallisirte Borsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, verliert bis über 100° erhitzt die Hälfte ihres Krystallwassers, ohne zu schmelzen, während die andere Hälfte erst in der Glühhitze und Schmelzen unter starkem Aufblähen ausgetrieben werden kann. Nach dem Erkalten erscheint die wasserfreie Säure als ein durchsichtiges, hartes, sprödes Glas von 1,83 spec. Gewichte.

1 Th. der krystallisirten Borsäure löst sich in	25,66	Th. Wasser von	19°
1 " " " " " " "	14,88	" " von	25°
1 " " " " " " "	12,66	" " von	37,5°
1 " " " " " " "	10,16	" " von	50°
1 " " " " " " "	6,12	" " von	62,5°
1 " " " " " " "	4,73	" " von	75°
1 " " " " " " "	3,55	" " von	87,5°
1 " " " " " " "	2,97	" " von	100°

Eine bei 8° gesättigte Lösung hat ein spec. Gewicht von 1,014. Die Borsäure ist eine feuerbeständige Säure und treibt, mit schwefelsauren Salzen erhitzt, aus letzteren die Schwefelsäure aus. Mit Wasser- und Alkoholdämpfen verflüchtigt sie sich. Sie ertheilt der Alkoholflamme eine grüne Färbung.

Die Borsäure wird zur Fabrikation des Borax, zum Glasiren gewisser Porcellanarten und in wässeriger Lösung mit Schwefelsäure vermischt zum Tränken der Dochte bei der Stearinkerzenfabrikation verwendet. Außerdem dient sie zum Färben des Goldes, zur Darstellung von Flintglas, künstlichen Edelsteinen und borsaurem Bleioxyd.

Die Production der Borsäure in Toscana, welche in den Jahren 1818 — 1828 etwa 5000 Ctr. betrug, stieg in einem solchen Verhältnisse, daß bereits 1846 gegen 20,000 Ctr. exportirt werden konnten. Die Gesammtausbeute mag gegenwärtig an 35,000 Ctr. ausmachen, welche zu mindestens $^7/_8$ zur Glasur der feinen Fayence verwendet wird; diese Verwendung ist unstreitig eine der wichtigsten Verbesserungen in der Thonwaarenfabrikation, denn der Borsäure verdankt namentlich die Glasur ihren schönen Fluß, ihre große Härte und ihren vollkommenen Zusammenhang mit der bei hoher Temperatur gebrannten dichten und klingenden Masse. Die Borsäure für die Glasur ist in England und Frankreich so wichtig, daß die toscanische Borsäure nicht mehr ausreicht, den Bedarf zu decken. Die Société d'encouragement in Paris hat deshalb im Jahre 1854 einen Preis von 1500 Fr. für Denjenigen ausgeschrieben, welcher in Frankreich oder dessen Colonien Vorkommnisse von Borsäure nachweist, welche mit Vortheil sich technisch ausbeuten lassen; ferner eine Medaille im Werth von 500 Fr. für Denjenigen,

der Stoffe außer Tinkal und toscanischer Borsäure in Frankreich einführt, die eine genügende Menge Borsäure enthalten, um die technische Verarbeitung derselben auf Borsäure oder Borax zu lohnen.

§. 311.

Der Borax.

Der **Borax** oder das **borsaure Natron** (borate de soude, *borate of soda*) enthält im wasserfreien Zustande NaO, 2 BO_3 und besteht in 100 Theilen aus

Borsäure	2 BO_3	69,8	69,05
Natron	NaO	31	30,95
		100,8	100,00

er findet sich fertig gebildet in der Natur in einigen alpinischen Seen in den Schneegebirgen von Indien, China, Persien, auf Ceylon und in Südamerika, namentlich in dem See Teschu-Lumbu in Groß-Thibet, welcher fünfzehn Tagereisen von dem Orte gleiches Namens liegt und eine unerschöpfliche Quelle von Borax liefert. Der durch freiwillige Verdunstung durch die Sonnenwärme aus dem Wasser der Boraxseen herauskrystallisirte Borax wurde früher in großer Menge unter den Namen **Tinkal**, **Tinkana**, **Swaga** oder **Pounra** in Europa eingeführt. Er erschien in kleinen sechsseitigen, mehr oder minder abgeplatteten, wohl ausgebildeten Krystallen, die bisweilen farblos, bald aber auch gelblich oder grünlich waren und auf der Oberfläche immer eine erdige Rinde zeigten, die sich fettig anfühlte und seifenähnlich roch. Die Raffinirung des rohen Borax geschah in Venedig, welches lange Zeit ausschließlich im Besitz des Geheimnisses der Raffinationsmethode war, und später in Holland.

Die **Reinigung des Tinkal** läßt sich auf verschiedene Weise ausführen. Nach der älteren Methode bringt man ihn in gepulvertem Zustande auf einen Spitzbeutel und wäscht ihn mit einer Lösung von Natron, welche 5 Proc. davon enthält, so lange, als die Flüssigkeit noch gefärbt hindurchläuft; durch dieses Auswaschen wird der Borax von der anhängenden Fettsubstanz befreit, welche mit der Soda zu einer im Wasser leicht löslichen Seife zusammentritt. Nachdem der Borax gut abgetropft ist, löst man ihn in siedendem Wasser und giebt auf 100 Th. des zu raffinirenden Salzes 12 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron zu und filtrirt dann die Lösung. Nach dem Filtriren wird die Lösung durch Abdampfen bis auf 18 — 20° B. gebracht und in hölzernen, mit Blei ausgefütterten Gefäßen krystallisiren gelassen. Damit keine Krystallkrusten, sondern einzelne, wohl ausgebildete

Krystalle sich bilden, ist es nothwendig, daß die Flüssigkeit sehr langsam sich abkühle.

Nach einem andern Verfahren reinigt man den Tinkal auf folgende Art: Man übergießt denselben mit einer kleinen Menge kalten Wassers und setzt nach und nach unter Umrühren 1 Proc. Kalkhydrat hinzu. Nach einiger Zeit wird siedendes Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit durchgeseiht. Es bleibt hierbei die Fettsubstanz, welche den Tinkal verunreinigte, als unlösliche Kalkseife zurück. Zu der Flüssigkeit setzt man 2 Proc. Chlorcalcium, seiht wieder durch, dampft die Flüssigkeit ab und läßt krystallisiren.

Clouet zertheilt den Tinkal, um ihn zu reinigen, zu Pulver, mischt ihn mit 10 Proc. salpetersaurem Natron und calcinirt die Mischung bei mäßigem Feuer in einer gußeisernen Pfanne, wobei die Fettsubstanzen zerstört werden. Man löst die calcinirte Masse nachher in Wasser auf und trennt die Lösung von der zurückgebliebenen Kohle, worauf man aus ihr durch Abdampfen und Krystallisiren ohne Weiteres rohen Borax enthält. Will man ein borsaures Doppelsalz von Natron und Kali haben, wie es sich für die Fabrikation von Krystallglas und Email eignet, so glüht man 100 Th. Tinkal und 50 Th. Kalisalpeter zusammen, löst nachher in Wasser auf und läßt die Lösung nach dem gehörigen Concentriren krystallisiren.

§. 312.

Seit dem Jahre 1818 begann in Frankreich die Fabrikation von Borax mittelst toscanischer Borsäure und kohlensaurem Natron durch Payen und Cartier, wodurch sich der Preis des Borax um $^3/_4$ erniedrigte. Dieses Verfahren ist gegenwärtig das allein übliche. Je nach dem Wassergehalte des krystallisirten Borax und seiner Krystallform unterscheidet man 1) den gewöhnlichen (natürlichen oder künstlichen) oder prismatischen Borax, 2) den octaëdrischen Borax, welcher nur die Hälfte des Krystallwassers des prismatischen Borax enthält.

Der prismatische Borax besteht aus

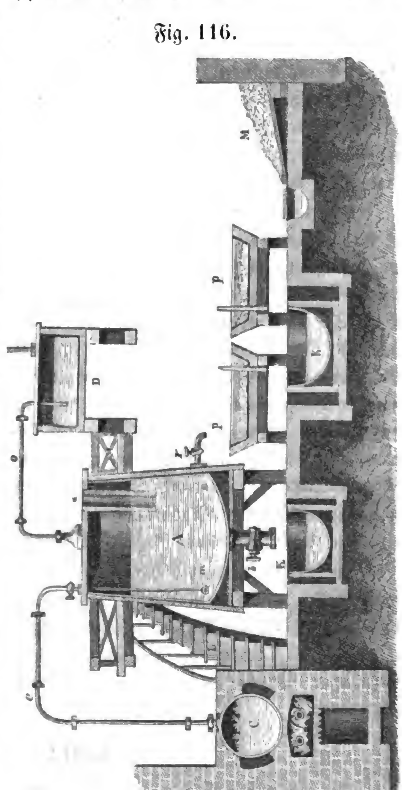
Borsäure	$2\ BO_3$	69,8	36,6
Natron	NaO	31	16,2
Krystallwasser	$10\ HO$	90	47,2
		190,8	100,0

Der octaëdrische Borax aus

Borsäure	$2\ BO_3$	69,8	69,36
Natron	NaO	31	
Krystallwasser	$5\ HO$	45	30,64
		145,8	100,00

Die Fabrikation des prismatischen Borar geschieht nach Payen auf folgende Weise: Man löst in einem großen, mit Bleiblech ausgefütterten hölzernen Bottich A (Fig. 116), der durch Wasserdämpfe erwärmt werden kann, 26 Ctr. krystallisirtes kohlensaures Natron in etwa 1500 Litern Wasser und erhitzt bis zum Sieden. Der Dampfkessel C dient zur Bildung der Wasserdämpfe, die durch das Dampfrohr c in den Bottich geleitet werden und bei m in die Flüssigkeit ausströmen. Durch die Hähne b und r wird die Flüssigkeit aus A abgelassen. Durch das weite Rohr a, das durch einen Deckel genau verschlossen werden kann, trägt man die aufzulösenden Substanzen ein. Nachdem die Lösung des kohlensauren Natrons vor sich gegangen und die Flüssigkeit siedet, wird die Borsäure in Quantitäten von 8—10 Pfd. eingetragen. Neben der Kohlensäure entwickeln sich auch kleine Mengen von kohlensaurem Ammoniak, welche durch das in dem Deckel des Apparates A befindliche Ableitungsrohr o in ein Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure gelangen, von welcher das Ammoniak zurückgehalten wird. Zur Sättigung der erwähnten 26 Ctr. Soda hat man gegen 24 Ctr. roher Borsäure nothwendig.

Fig. 116.



Die siedend gesättigte Lösung zeigt 21—22° B. und hat eine Temperatur von 104°. Wäre sie dichter, so setzt man etwas Wasser hinzu; zeigte sie sich dagegen zu verdünnt, so löst man eine kleine Menge von rohem Borar

in ihr auf, um sie bis auf 21° B. zu bringen. Die Lösung bleibt in dem Bottich A eine Nacht hindurch ruhig stehen, damit sich alle unlöslichen Substanzen daraus abscheiden. Die geklärte Lauge gelangt dann durch den Hahn r in die Krystallisirgefäße PP, der abgeschiedene Schlamm durch b in das untergesetzte Gefäß K. Die Krystallisirgefäße sind aus Holz und mit Bleiblech ausgefüttert. Nach 2 — 3 Tagen ist die Krystallisation beendigt. Die Mutterlauge wird aus allen Krystallisirbottichen in das Gefäß H gelassen. Die Krystalle kommen zum Abtropfen auf die geneigte Ebene M. Der so erhaltene Borax erscheint in kleinen zerbröckelten Krystallen, die behufs der Reinigung umkrystallisirt werden müssen.

Die hierbei gewonnene Mutterlauge dient zum Lösen neuer Mengen von Soda. Nach drei bis vier Operationen enthält die Mutterlauge eine genügende Quantität Glaubersalz, um aus den Laugen sich krystallinisch abscheiden zu können. Zu diesem Behufe läßt man die Lauge bis auf 30° sich abkühlen. Da die Löslichkeit des Glaubersalzes in Wasser bei einer Temperatur von 33° ihr Maximum erreicht, so ist es klar, daß die Krystallisation des Glaubersalzes erst beginnen kann, sobald die des Borax beendigt ist. Nach der Krystallisation des Glaubersalzes, giebt die in einem eisernen Kessel abgedampfte Mutterlauge noch eine Krystallisation von Borax, deren Mutterlauge wieder auf Glaubersalz verarbeitet wird. Aus der dabei fallenden unreinen Mutterlauge läßt sich durch Soggen (Bd. II. p. 145) noch Kochsalz gewinnen. Die letzten Mutterlaugen geben beim Eindampfen bis zur Trockne eine Salzmasse, die in der Glasfabrikation noch benutzt werden kann.

Bischof [1]) wirft die Frage auf, ob es nicht vortheilhafter sein möchte, dem Wasser der Lagunen Natron zuzusetzen und sogleich in Toscana Borax darzustellen, als in Frankreich und Liverpool aus der toscanischen Borsäure Borax zu fabriciren. Es würde auch dadurch der Verlust an Borsäure vermindert, welcher in Larderel's Fabrikanlagen durch deren Verflüchtigung entsteht.

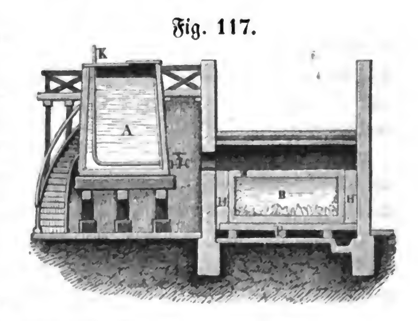
§. 313.

Um den rohen Borax zu reinigen, löst man ihn in dem mit Blei ausgefütterten hölzernen Bottich A (Fig. 117), welcher durch eingeleitete Wasserdämpfe erhitzt wird. Man füllt den Bottich mit Wasser und hängt den zu reinigenden Borax in einem Drahtsiebe unter die Oberfläche der Flüssigkeit. Auf je 100 Th. Borax setzt man 5 Th. krystallisirtes kohlen-

[1]) Bischof, Lehrb. d. chem. u. physik. Geologie, Bd. I. p. 682.

saures Natron hinzu und fährt mit dem Auflösen neuer Quantitäten fort, bis die Lauge 22° B. zeigt. Nachdem die Dämpfe abgestellt wurden und die Lösung durch Absetzen sich geklärt hat, läßt man sie durch den Hahn C in das Kühlschiff B fließen. Um jeden Verlust an Lauge zu verhüten, besteht der Boden unter B aus wasserdichtem Cäment und ist geneigt, damit die etwa verschüttete Lauge in einen Kanal abfließe. Die Krystallisirgefäße bestehen aus starkem Holz und enthalten im Innern ein Bleigefäß; sie werden mit der Lauge bis auf einen Zoll vom Rande angefüllt und mit einem mit Bleiblech überzogenen Holzdeckel dicht verschlossen. Beim Erkalten entsteht nun durch Verdichtung der Wasserdämpfe auf der Oberfläche der Lauge eine geringe Wasserschicht, wodurch der Entstehung kleiner Krystalle auf der Oberfläche vorgebeugt wird. Geschähe dies nicht, so würden diese Krystalle zu Boden fallen und sich daselbst zu Krystallkrusten vereinigen. Da man große Krystalle zu erhalten sucht, so muß die Abkühlung der Flüssigkeit möglichst langsam geschehen. Zu diesem Zwecke sind die Zwischenräume H mit einem schlechten Wärmeleiter, gewöhnlich mit Wolle ausgestopft.

Fig. 117.



Die Krystallisation erfordert je nach der Temperatur der äußeren Luft 16–28 Tage. Nach dieser Zeit hat die Lauge immer noch eine Temperatur von 27—28° C. Wollte man die Flüssigkeit noch weiter sich abkühlen lassen, so würden auch fremde Substanzen mit dem Borar sich abscheiden. Die Mutterlauge wird dann mit Hülfe eines Hebers möglichst schnell von den Krystallen abgezogen und in flache Krystallisirgefäße gegeben, wo sich noch kleine Krystalle bilden. Die in dem Gefäß B erzielten großen Borarkrystalle werden mit Hülfe eines Schwammes von der anhängenden Mutterlauge befreit; darauf wird das Krystallisirgefäß schnell wieder mit dem Deckel bedeckt. Ohne diese Vorsichtsmaßregel würden die Krystalle zu schnell abkühlen und Sprünge und Zerklüftungen erhalten. Nach einigen Stunden bricht man die Krystalle aus dem Gefäße heraus, ohne jedoch dabei die Krystalle und das Blei der Gefäße zu beschädigen. Die Krystalle werden auf hölzernen Tafeln getrocknet und nach dem Sortiren verpackt. Man bringt sie in Kisten von weißem Holz (Zitterpappel), welche mit blauem Papier ausgefüttert sind und etwa 60 Kilogr. fassen, in den Handel.

Früher pflegte man den Krystallen zuvor durch Rütteln in Sieben die abgestumpften Kanten und Ecken, und das weiße Pulver, womit der raffinirte Tinkal in Folge des Transportes überzogen war, zu geben, da die Consumenten darin Kennzeichen einer guten Qualität zu sehen glaubten. Gegenwärtig ist dieses Vorurtheil besiegt.

Wie Seite 227 dieses Bandes erwähnt wurde, hat man auch in Frankreich angefangen, mit der Fabrikation von rauchender Schwefelsäure die von Borax zu verbinden. Zu diesem Zwecke destillirt man ein Gemenge von calcinirtem Glaubersalz und Borsäure und verarbeitet den in der Retorte bleibenden Rückstand von Borax durch Auflösen und Krystallisirenlassen.

Nach der Methode von Köhnke wendet man zur Neutralisation der Borsäure nicht kohlensaures, sondern ätzendes Natron an und läßt den Borax aus einer sehr alkalischen Lösung krystallisiren.

Einem in neuerer Zeit (1855) vorgeschlagenen Verfahren zufolge, stellt man Borax aus dem unreinen borsauren Kalk dar, welcher gegenwärtig in großer Menge aus Südamerika nach Europa gelangt; man zersetzt denselben entweder durch Kochen mit Wasser und Schwefelsäure und neutralisirt die hierbei erhaltene Borsäurelösung mit kohlensaurem Natron; oder man zersetzt ihn im fein gepulverten Zustande direct durch kohlensaures Natron. Letzteres Verfahren scheint für die Ausführung im Großen weniger geeignet als das erstere.

Der prismatische Borax bildet fast farblose und durchsichtige Krystalle von 1,75 spec. Gewicht, welche sich in 12 Th. kaltem und 2 Th. siedendem Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auflösen. An der Luft verwittern die Krystalle nur oberflächlich, zerspringen meistens beim Erwärmen und blähen sich dann zu einer schwammigen Masse auf (calcinirter Borax), die in der Glühhitze zu einem durchsichtigen Glase (Boraxglas) schmilzt, welches aus der Luft nur sehr langsam Wasser aufnimmt und dabei seine Durchsichtigkeit verliert.

§. 314.

Der octaëdrische Borax $NaO, 2\,BO_3 + 5\,HO$ wurde 1826 von Buran und Payen entdeckt und wird auf folgende Weise erhalten: Man löst prismatischen Borax in siedendem Wasser, bis die siedende Lösung 30° B. (= 0,867 spec. Gew.) zeigt. Darauf überläßt man die Flüssigkeit einer langsamen und regelmäßigen Abkühlung. Wenn die Temperatur bis auf 79° C. gesunken ist, fangen die octaëdrischen Krystalle an sich zu bilden und dies dauert fort, bis die Temperatur nur noch 56° beträgt. Von dieser Zeit an giebt die Mutterlauge nur noch prismatische Krystalle. Versäumt

man die Mutterlauge zu gehöriger Zeit abzugießen, so erhält man ein Gemenge von prismatischem und octaëdrischem Borar.

Buran verfährt bei Darstellung des octaëdrischen Borar auf ähnliche Weise. Er verdampft die Auflösung bis zu 32° B. (= 0,856), darauf verschließt er den Kessel, um die Abkühlung möglichst zu verlangsamen. Wenn 10 Ctr. in Arbeit genommen worden waren, so öffnet er nach Verlauf von 6 Tagen den Kessel, gießt den noch flüssigen Theil ab und nimmt den gebildeten octaëdrischen Borar heraus, der als dichte Rinde sich abgelagert hat. Auf ihrer Oberfläche sieht man einen Anfang prismatischer Krystallisation, welche durch mechanische Mittel abgesondert wird.

Indischer Tinkal und chinesischer halbraffinirter Borar soll bisweilen aus octaëdrischem Borar bestehen.

Der octaëdrische Borar kommt im französischen Handel unter dem Namen calcinirter Borar, Juwelierborar, Rindenborar u. s. w. (borax calciné, borax de bijoutiers, borax en croute) vor.

Er unterscheidet sich von dem prismatischen Borar außer durch die Krystallform und den Wassergehalt dadurch, daß er ein spec. Gewicht von 1,81 hat und die Krystalle eine weit größere Härte besitzen, denn der gewöhnliche Borar wird durch den octaëdrischen geritzt. Der prismatische Borar zerklüftet sich und zerspringt schon bei einem Temperaturwechsel, der 15° beträgt, der octaëdrische aber behält unter gleichen Umständen seinen Zusammenhang. Während der gewöhnliche Borar im Wasser sowol als in feuchter Luft durchsichtig bleibt und in trockner Luft an der Oberfläche verwittert, werden die Krystalle des octaëdrischen Borar, dem Wasser und der feuchten Luft ausgesetzt, undurchsichtig, wobei sie nach und nach fünf Aequivalente Wasser aufnehmen und in den prismatischen Borar übergehen. Beim Erhitzen schmilzt er leicht und bläht sich während des Schmelzens weit weniger auf als der prismatische Borar.

§. 315.

Die Anwendung des Borar ist eine sehr mannichfaltige. Geschmolzener Borar hat die Eigenschaft, bei hoher Temperatur Metalloryde zu lösen und mit denselben durchsichtige, nicht gefärbte Gläser zu bilden, so wird z. B. Borar durch Kobaltorydul blau, durch Chromoryd grün gefärbt. Auf diese Eigenschaft, welche man in der analytischen Chemie zum Erkennen und Unterscheiden gewisser Metalloryde benutzt, ist auch seine Anwendung zum Löthen (Bd. I. p. 344) basirt. Der Borar ist ferner ein häufiger Bestandtheil des Straß, einiger Glassorten und Emaillen, sowie vieler Glas- und Porcellanfarben. In größter Menge benutzt man ihn zur Glasur der

feineren Fayence und irdener Thonwaaren. Bei der Ausscheidung vieler Metalle aus ihren Erzen kann der Borax als Flußmittel benutzt werden; in der That benutzt man den rohen Borax in Südamerika (unter dem Namen Quemason) zum Kupferschmelzen. Der Borax bildet mit Schellack (in dem Verhältniß von 1 Th. Borax auf 5 Th. Harz) einen in Wasser löslichen Firniß; mit Caseïn giebt er eine Flüssigkeit, die sich durch große Klebekraft auszeichnet und anstatt einer Lösung von arabischem Gummi gebraucht werden kann. Man hat ferner den Vorschlag gemacht, den Borax zum Entschälen der Seide zu verwenden. In der Zeugdruckerei und Färberei hat man ihn wiederholt zur Fixation der mineralischen Mordants anzuwenden vorgeschlagen. Nach Clouet ist ein Gemenge von Borsäure und salpetersaurem Kali oder Natron in manchen Fällen ein besseres Flußmittel, als Borax. Er nimmt 100 Th. Borsäure und 100 Th. Kali- oder Natronsalpeter, befeuchtet das Gemenge mit etwa 10 Proc. Wasser und läßt es in einem emaillirten eisernen Kessel flüssig werden, worauf er es auf Bleiplatten gießt. Nach dem Erkalten bildet die Masse weiße krystallinische Platten, die in den Handel gebracht werden können. Die mit Kalisalpeter bereitete Masse ist namentlich für die Fabrikation von Krystallglas, die mit Natronsalpeter dargestellte für die Emailfabrikation geeignet.

§. 316.

Bordiamanten.

Wöhler und Deville haben in neuerer Zeit nachgewiesen, daß das dem Kohlenstoff so überaus nahe stehende Bor ebenso wie der Kohlenstoff in drei allotropischen Zuständen aufzutreten vermag, nämlich krystallisirt (diamant- und graphitähnlich) und amorph.

Das krystallisirte Bor oder der Bordiamant wird auf zweierlei Weise dargestellt, nämlich durch Reduction von geschmolzener Borsäure mit Aluminium:

Borsäure	$2\,BO_3$	geben	Thonerde	$Al_2\,O_3$
Aluminium	$2\,Al$		Bor	$2\,B$

oder durch Ueberführen von amorphem Bor in krystallisirtes. Diese letztere Methode giebt ein besseres Resultat als die erstere. Man bringt ein Gemenge von 100 Grm. wasserfreier Borsäure mit 60 Grm. Natrium in einen kleinen, bis zum vollen Glühen erhitzten Tiegel von Gußeisen, schüttet darauf 40 — 50 Grm. Kochsalz und bedeckt den Tiegel. Sobald die Reaction vorüber ist, rührt man die Masse, welche das reducirte amorphe Bor in einem geschmolzenen Gemenge von Borsäure, Borax und Kochsalz vertheilt enthält, mit einem eisernen Stabe um und gießt sie dann in mit Salzsäure angesäuer-

tes Wasser. Man filtrirt das Bor ab, wäscht es mit salzsäurehaltigem Wasser und läßt es auf porösen Steinen bei gewöhnlicher Temperatur trocknen.

Geschmolzenes Eisen führt bekanntlich amorphen Kohlenstoff in krystallinischen (in Graphit) über; auf ähnliche Weise wird durch schmelzendes Aluminium amorphes Bor in krystallisirtes verwandelt. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Ein kleiner hessischer Tiegel wird mit amorphem Bor angefüllt, dann wird bis zu einer gewissen Tiefe ein Loch ausgebohrt und in dieses eine 4 — 6 Grm. schwere Stange gestellt. Man setzt den Tiegel darauf 1½ — 2 Stunden lang einer Temperatur aus, welche hinreicht, um Nickel zu schmelzen. Nach dem Erkalten sind gewöhnlich schon an der Oberfläche des Aluminiums schöne Borkrystalle zu bemerken. Man löst die Masse in verdünnter Salzsäure auf, wobei alle eingeschlossenen Borkrystalle zum Vorschein kommen. Von dem zugleich mit entstandenen Borgraphit lassen sich die Bordiamanten durch Schlämmen leicht trennen.

Die Bordiamanten sind durchsichtig, bald granatroth, bald honiggelb, im vollkommen reinen Zustande jedoch vollkommen farblos und von großem Lichtbrechungsvermögen, Glanz und einer Härte, welche der der Diamanten gleich ist oder dieselbe noch übertrifft; die Krystalle ätzen den Korund mit Leichtigkeit, greifen selbst den Diamant etwas an.

Die Entdeckung der Bordiamanten kann für die Technik von großer Wichtigkeit werden.

Der Kalk.

§. 317.

Vorkommen in der Natur.

Der Kalk (chaux, *lime*) gehört in seiner Verbindung mit Kohlensäure als kohlensaurer Kalk (carbonate de chaux, *carbonate of lime*) CaO, CO_2 in 100 Th. bestehend aus:

Kohlensäure	44	CO_2	22
Kalk	56	CaO	28
	100		50

zu den in der Natur am häufigsten vorkommenden Substanzen, so z. B. als Marmor, Kalkspath, Arragonit, Kreide, Kalkstein, lithographischer Stein u. s. w.

Der Marmor (von *μαρμαίρειν*, schimmern, glänzen), salinischer Kalkstein (marbre salin, marbre, *marble, granular lime-stone*) im mineralogischen Sinne ist Kalkstein mit deutlich wahrnehmbarem krystallinisch-körnigen

Gefüge, in technologischer Hinsicht dagegen überhaupt jede Kalksteinvarietät, die durch Härte, dichtes oder körniges Gefüge, Politurfähigkeit, Farbe oder Marmorirung zu Skulptur- und architektonischen Arbeiten Anwendung finden kann. Brard theilt die Marmorarten in folgender Weise ein:

1) Einfarbiger Marmor (entweder weiß oder schwarz);

2) Bunter Marmor mit bunten Zeichnungen, Adern und Flecken;

3) Madreporenmarmor, durch eingeschlossene versteinerte Korallen charakterisirt;

4) Muschelmarmor, in einer Masse von dichtem Kalkstein einzelne versteinerte Muscheln enthaltend;

5) Lumachello, fast ganz aus Muscheln bestehend, in der Regel durch prachtvolles Farbenspiel ausgezeichnet;

6) Zwiebelmarmor (Zibolin, Zipolino, der Marmor Carystium des Plinius), mit grünlich gefärbten Adern von Talk durchzogen, welche dem Marmor ein krummschaliges Gefüge ertheilen;

7) Breccienmarmor besteht aus eckigen Bruchstücken von verschieden gefärbtem Kalkstein, die zu einer Breccie vereinigt sind;

8) Puddingsteinmarmor, dem Breccienmarmor ähnlich, nur meist aus abgerundeten Geschieben bestehend.

Von den antiken Marmorarten, von denen einige indessen bis auf die Jetztzeit Anwendung finden, seien erwähnt:

1) Der Marmor von Carrara, einem kleinen Orte zwischen Spezzia und Lucca unweit Genua, zeichnet sich durch Feinkörnigkeit und durch reine weiße Farbe aus, die sich nur wenig verändert;

2) der parische Marmor von der Insel Paros (auch Lychnitos genannt, weil man ihn bei Fackelschein brach), ist weiß, blättrig-körnig und eigenthümlich wachsglänzend; er wird durch das Alter gelblich;

3) der pentelische Marmor vom Pentelikon bei Athen, dem parischen ähnlich, aber dichter und feinkörniger und zuweilen in Zwiebelmarmor übergehend;

4) der griechische weiße Marmor (Marmo greco), auf den griechischen Inseln Samos, Lesbos und Szio gebrochen, ist schneeweiß und von großer Härte und Politurfähigkeit;

5) der weiße Marmor vom Berge Hymettus in Griechenland ist von grauweißer Farbe;

6) der schwarze antike Marmor (Lucullon, nero antico), von dunkelschwarzer Farbe, der rothe antike Marmor (rosso antico) mit weißen Adern und Pünktchen, als wenn er mit Sand bestreut wäre, der grüne

antike Marmor (verde antico, lapis atracius), eine Art Breccie aus Kalkstein, Talk und dunkelgrünem Serpentin u. s. w.

Unter den deutschen Ländern kommen schöne Marmorarten besonders in Bayern (bei Tegernsee, bei Rosenheim, bei Untersberg, zwischen Reichenhall und Salzburg) vor, der vielfach zu den von König Ludwig ausgeführten Prachtbauten das Material abgab. Der Marmor von Schlanders in Tirol kommt dem von Carrara fast ganz gleich.

Der Marmor wird in der Regel aus freier Hand mit Meißel und Feile und andern geeigneten Werkzeugen bearbeitet. Zu Platten schneidet man ihn mit Hülfe einer ungezähnten Säge aus weichem Eisen, scharfen Quarzsandes und Wassers; die Platten werden mit Sand, dann mit Smirgel und Wasser geschliffen und zuletzt mit Zinnasche polirt.

§. 318.

Der Kalkspath (spath calcaire), in Rhomboëdern, und der Arragonit, in rhombischen Octaëdern krystallisirend, haben weniger technisches als rein mineralogisches Interesse.

Die Kreide (craie, *chalk*) ist ein weißer erdiger Kalkstein von jüngerer Bildung und dem obersten Gliede (Kreideformation) der zur Flötzgruppe gehörigen Gebilde angehörend; sie besteht zum größten Theile aus den kalkigen Gehäusen mikroskopischer Thierchen (Polythalamien). Dieser mechanischen Beschaffenheit verdankt die Kreide die Eigenschaft des Abfärbens. Sie ist vorzüglich verbreitet im südöstlichen Theile von England und im Nordwesten von Frankreich; sie findet sich ferner an einigen Orten in Dänemark, auf der Insel Rügen, bei Lüneburg, in Oberschlesien u. s. w. Außer zum Schreiben verwendet man die Kreide noch zu mancherlei Zwecken, bei denen man theils von ihrer weißen Farbe (Blanc de Meudon, Blanc de Troyes, Schlämmkreide), theils von ihrem mechanischen Gefüge (zum Putzen und Poliren von Metall), theils endlich von ihrer chemischen Beschaffenheit (als kohlensaurer Kalk) Gebrauch macht.

Der Kalkstein (pierre calcaire, *lime-stone*) enthält in allen seinen Varietäten den kohlensauren Kalk als Hauptbestandtheil; als accessorische Beimengungen mancher Kalksteine, die dadurch in technischer Hinsicht veränderte Eigenschaften erhalten, finden sich Kieselerde und Thonerde, erstere entweder als fein beigemengter krystallinischer Quarz, seltener und zwar in dichten Kalksteinen als Sand, oder als Thonerdesilicat, welches, wenn es in größerer Merge in dem Kalkstein sich findet, dessen Uebergang in hydraulischen Kalk und in Mergel bedingt. Eisen, Mangan und Magnesia finden sich selten in größerer Menge in dem Kalkstein. Ist der Gehalt an kohlen-

saurer Magnesia ein größerer, so geht der Kalkstein in Dolomit über; Phosphorsäure und Alkalien finden sich nur in größern Kalksteinen [1]). Organische oder bituminöse Substanzen kommen in geringer Menge wol in allen Kalksteinen vor, in größerer Quantität finden sie sich in dem Stinkstein und Anthrakonit.

Von derjenigen Varietät des kohlensauren Kalkes, die als lithographischer Stein Verwendung findet, wird weiter unten die Rede sein.

Der kohlensaure Kalk, gleichviel in welcher Form, ist in reinem Wasser nicht, wol aber in kohlensäurehaltigem löslich, indem sich zweifach kohlensaurer Kalk (CaO, $2\,CO_2$, HO) bildet. Wenn diese Lösung durch Verdunsten die Hälfte ihrer Kohlensäure verliert, so setzt sich der nun unlöslich gewordene kohlensaure Kalk wieder ab und bildet nun entweder den als kalkige Incrustation vorkommenden Kalktuff, oder den blätterig krystallinischen Kalksinter oder endlich in krystallinischer Form die Zapfen (Stalaktiten und Stalagmiten) der Tropfsteinhöhlen.

Die Zusammensetzung der Kalksteine sei durch folgende Analysen repräsentirt:

	a.	b.	c.	d.	e.	f
Kohlensäure	42,50	42,30	43,0	43,3	44,3	98,50 (Kohlensäure und Kalk)
Kalk	53,00	51,60	54,6	55,1	53,0	
Magnesia	—	0,92	0,9	—	0,33	—
Kieselerde	1,12	2,76	—	—	0,95	—
Thonerde	1,00	1,80	1,5	1,6	—	—
Eisenoxyd	0,75	0,35	—	—	—	—
Kohle und Bitumen	—	0,39	—	—	—	—
Wasser	1,63	—	—	—	—	2,75

a war Kalkstein von Rüdersdorf bei Berlin, *b* graubrauner Bergkalk von Fifeshire, *c* gelblicher Kalkstein von St. Jacques im Jura, *d* von Sept-Fonds, *e* von Istrien, *f* von Onondaga County.

Fresenius fand 1851 in nassauischen Kalksteinen:

	Stringocephalenkalke.			Litorinellenkalke		
Kohlensaur. Kalk	98,52	98,11	97,46	96,76	96,77	92,00
Kohlens. Magnesia	0,91	0,83	0,41	1,05	1,24	1,98
Eisenoxydul u. Oxyd, Manganoxyd, Thonerde	0,13	0,42	0,40	1,18	0,36	1,01
Thon und Sand	0,19	0,37	1,23	0,57	0,88	4,27
Wasser und Verlust	0,25	0,27	0,50	0,44	0,75	0,74

---

[1]) Schramm fand (1849) in den Kalksteinen Württembergs 0,1 — 0,3 Proc. Alkali, v. Fehling in thonhaltigen Kalksteinen bis zu 3 Proc. kohlensaures Alkali.

§. 319.

Brennen des Kalkes.

Wird kohlensaurer Kalk in einer verschlossenen Porcellanröhre heftig und anhaltend erhitzt, so schmilzt derselbe und erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse von unverändertem kohlensauren Kalk. Erhitzt man aber kohlensauren Kalk bei nicht abgeschlossener Luft, so wird die Kohlensäure ausgetrieben und es bleibt Kalk (Aetzkalk, gebrannter Kalk, chaux, chaux vive, *lime*) zurück. Können beim Erhitzen des Kalkes Wasserdämpfe oder Luft hinzutreten, so ist zum Brennen des Kalkes eine niedrigere Temperatur erforderlich, indem die Wasserdämpfe die Atmosphäre von kohlensaurem Gas entfernen, welche den kohlensauren Kalk umgibt und durch ihren Druck der Entwickelung der Kohlensäure hinderlich ist. Befeuchten des zu brennenden Kalksteines kann jedoch das Brennen des Kalkes nicht befördern, da das meiste Wasser längst verdampft ist, bevor die Kohlensäureentwickelung beginnt und die Verdunstung des Wassers viel Brennstoff erfordert.

Der gebrannte Kalk ist diejenige Form, unter welcher der Kalk zu den meisten gewerblichen Zwecken geschickt ist.

Das Brennen (cuisson) geschieht

a) in Meilern,
b) in Feldöfen,
c) in Kalköfen.

Das Kalkbrennen in Meilern (en tas) geschieht auf die Weise, daß man die Kalksteine, ohne sie vorher in kleinere Stücke zu zerschlagen, in Haufen schichtet und dieselben ähnlich wie bei der Meilerverkohlung des Holzes (Bd. I. p. 632) behandelt. Der Meiler wird mit Erde oder Rasen bedeckt und das Feuer so geleitet, daß die großen Kalkstücke auch im Innern gehörig gebrannt sind. In mehrern Grafschaften Englands, so namentlich in Yorkshire und auch in Schottland ist diese Art Kalk zu brennen schon seit alter Zeit gebräuchlich. Auch in Belgien hat man mit Erfolg das Meilerbrennen eingeführt. Man schichtet die zu brennenden Kalksteine mit Steinkohle auf konische Haufen von 18 Fuß Durchmesser an der Grundfläche und 12 Fuß an der Spitze. Zum Brennen eines solchen Haufens sind 6 — 8 Tage erforderlich. Behufs der Regulirung des Luftzuges, des Anzündens, des Bewerfens, des Schürens, des Zubrennens und Abkühlens verfährt man genau auf dieselbe Weise wie bei der Meilerverkohlung.

In den Feldöfen (fours de campagne), den Meilern ähnlich, stellt man die größern Stücke des zu brennenden Kalkes so zusammen, daß sie eine

Zündgasse bilden und schüttet die kleinen Stücke auf die größern. Es ist leicht einzusehen, daß das Brennen des Kalkes in Meilern und in Feldöfen nur in den wenigsten Fällen Anwendung finden kann. Man bedient sich daher zum Brennen des Kalkes fast überall besonders zu diesem Zwecke construirter Oefen, Kalköfen (chaufours, fours à chaux, *lime kilns*). Die Gestalt der Oefen ist eine sehr verschiedene. Meist sind sie cylindrisch oder eiförmig. Man theilt die Kalköfen ein:

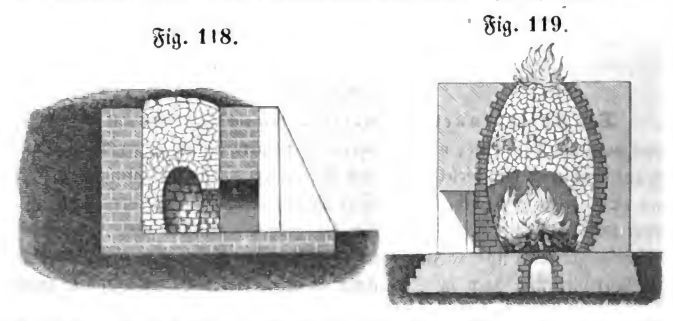
a) in solche mit unterbrochenem Gange (periodische Oefen, four intermittent),

b) in Oefen mit ununterbrochenem Gange (continuirliche Oefen, four coulant, four à feu continu).

Die Oefen mit unterbrochenem Gange läßt man nach beendigtem Brennen erkalten, um den Kalk auszuziehen, in den continuirlichen Oefen geht das Brennen ununterbrochen fort, da die Construction des Ofens ein Ausziehen des gebrannten Kalkes und ein fortwährendes Nachfüllen von frischem Kalke gestattet.

Die Oefen mit unterbrochenem Gange haben entweder einen Rost, meist sind sie aber nicht mit einem solchen versehen. Fig. 118 und 119 zeigen zwei periodische Kalköfen ohne Rost von der gewöhnlichsten Con-

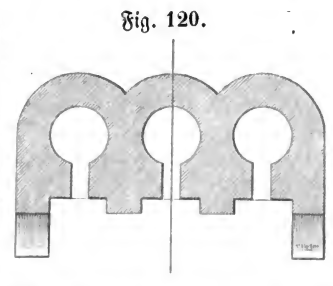
Fig. 118. Fig. 119.



struction. Man baut sie entweder in einen Hügelabhang oder am zweckmäßigsten in den Abhang des Kalksteinbruches selbst hinein. In der Regel baut man mehrere Oefen nebeneinander, so daß eine Mauer zweien Oefen gemeinschaftlich ist, wie es durch Fig. 120 verdeutlicht wird. Soll in dem Ofen Kalk gebrannt werden, so baut man aus den größten Kalksteinen, die zu diesem Zwecke ausgesucht werden, ein spitzbogenartiges Gewölbe von 4 — 5 Fuß Höhe, wozu man sich einer Brettlehre zur vorläufigen Unterstützung bedienen kann; dieses Gewölbe dient als Feuerraum, auf welchen

man durch die Gicht die übrigen Kalksteine schüttet und dadurch den Schacht anfüllt. Durch die Heizöffnung wird nun mit einem leicht entzündlichen Brennmaterial (Reisigholz, Haidekraut, Späne) der Ofen allmälig angewärmt und ein dumpfes Rauchfeuer unterhalten. Durch diese „Räucherung" bezweckt man die allmälige Erwärmung der Steine, wodurch dem Zerbersten der großen, das Gewölbe bildenden Steine und dem Herabsinken der ganzen, den Schacht erfüllenden Steinmasse vorgebeugt wird. Allmälig wird das Feuer verstärkt, die berußten Steine nehmen nach und nach eine hellere Farbe an und die aus der Gicht herausbrennenden Flammen werden rußfrei und hell. Sobald der Kalkstein unter der Decke als eine weißglühende, lockere Masse erscheint und der Inhalt des Ofens etwa um $^1/_6$ zusammengesunken ist, sieht man das Brennen als beendigt an, worauf der Kalk aus dem Ofen entfernt und ein neuer Brand begonnen wird. Ein Brand dauert in der Regel 36 — 48 Stunden.

Fig. 120.



Daß periodische Kalköfen mit Rost, wegen der rascher und vollständiger erfolgenden Verbrennung des Brennmaterials den Vorzug vor solchen ohne Rost verdienen, bedarf keines Beweises. Alle Kalköfen mit unterbrochenem Gange leiden aber an dem großen Uebelstande der Ungleichheit des Garbrennens und der großen Verschwendung von Brennmaterial.

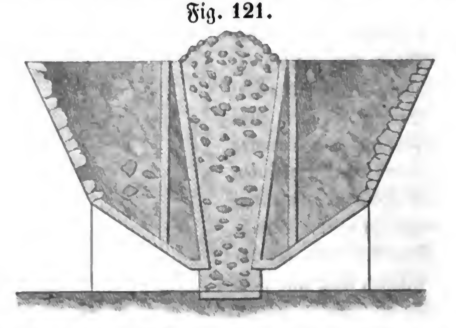
§. 320.

Die Formen und die Construction der Kalköfen mit ununterbrochenem Gange sind außerordentlich verschieden. Man unterscheidet besonders zwei Arten. Bei der einen Art giebt man den Kalkstein schichtenweise mit dem Brennmaterial (Torf, Braunkohle, Steinkohle) durch die Gicht auf und entfernt den gebrannten Kalk von Zeit zu Zeit unten; bei einer andern Art ist die Feuerung in einer gewissen Höhe über und zwar außerhalb der Sohle eines Schachtes, so daß der Kalkstein in dem Ofen mit dem Brennmaterial nicht in Berührung tritt, sondern nur durch dessen Flamme erhitzt wird. Sobald durch die an der Ofensohle befindliche Abzugsöffnung der Kalk herausgezogen wird, so sinkt der oberhalb der Feuerungen vorhandene Kalk nach, und es wird durch die Gicht wieder frischer Kalkstein eingetragen.

Fig. 121 zeigt einen continuirlichen Kalkofen der ersten Art, wie er nach

Kuhlmann in der Umgegend von Lille häufig zu sehen ist. Die innern Wände dieses Ofens bilden einen abgestumpften umgekehrten Kegel. Man

Fig. 121.



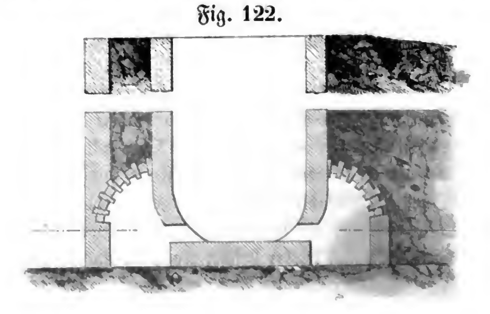
füllt den Schacht mit abwechselnden Schichten von Kalkstein und Kohle und rechnet auf

4 Vol. Kalkstein 1 Vol. Steinkohle
4 „ „ 1,5 „ Koks.

Die Stücke des Kalksteines wiegen je ½ — 1 Kilogramm. Man beginnt mit einigen Reisigbündeln zu feuern, bedeckt diese dann mit Steinkohle und beschickt den Ofen mit abwechselnden Schichten von Kalkstein und Brennmaterial bis an den obern Rand. Sobald der Brand vorwärts geschritten ist, was man an der Abnahme des Rauches und dem Erscheinen einer Gichtflamme bemerkt, zieht man etwa ⅔ des gebrannten Kalkes heraus, und giebt dann wieder neue Schichten von Brennmaterial und Kalkstein auf. Diese Operation wird täglich dreimal wiederholt und damit ununterbrochen fortgefahren, bis der Ofen reparirt werden muß.

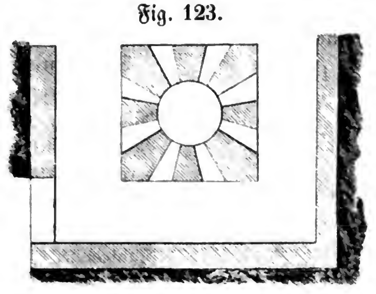
Der in Belgien übliche continuirliche Kalkofen (Fig. 122 und 123)

Fig. 122.



zeichnet sich durch einen noch weit weniger unterbrochenen Gang von dem vorigen aus. Unaufhörlich beschickt man den Ofen durch die Gicht und entfernt den gebrannten Kalk durch die im Gestell befindlichen acht Oeffnungen. Der Schacht ist aus Backsteinen aufgeführt und endigt in eine Art Kugel. Nach Demesmay beschickt man den Ofen ganz so wie den vorigen und

Fig. 123.



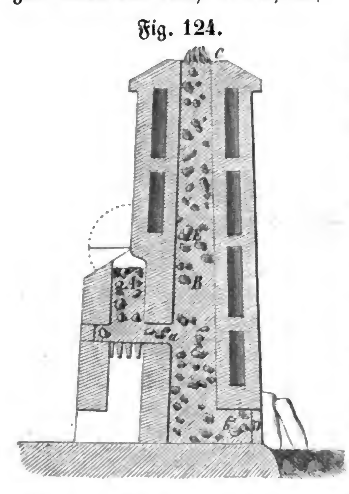
verwendet dabei ungefähr dasselbe Quantum Steinkohle. Sobald der Schacht angefüllt ist und der obenauf befindliche Kalk rothzuglühen beginnt, zieht man den Kalk abwechselnd durch eine der acht Oeffnungen. Die Masse sinkt zusammen und gestattet, oben neue Lagen von Kalkstein und Brennmaterial nachzutragen. Ist der Bedarf an gebranntem Kalk für den Augenblick gedeckt, so verschließt man die Ofenlöcher, bedeckt den Schacht mit Thon und Steinen und erhält so die Masse acht Tage lang glühend. Soll der Ofen wieder in Betrieb gesetzt werden, so hat man nur nöthig, die Ofenlöcher zu öffnen. Man pflegt in Belgien ein Jahr lang ununterbrochen Kalk zu brennen.

§. 321.

Wendet man Steinkohle zum Brennen des Kalkes an, so läßt sich eine gleichmäßige Mengung mit dem Kalksteine erzielen und es können die in dem Vorstehenden beschriebenen Oefen angewendet werden. Dient dagegen Torf oder Holz zur Feuerung, so ist theils wegen der eigenthümlichen Beschaffenheit dieser Brennstoffe, theils auch wegen der pulverförmigen Asche, die sie nach dem Verbrennen hinterlassen, eine Schichtung derselben mit Kalkstein nicht wohl ausführbar. Man wählt deshalb in diesem Falle die zweite Art der continuirlichen Kalköfen, bei welchen das Brennmaterial nicht unmittelbar mit dem Kalk in Berührung tritt. Diese Oefen sind immer durch den seitlichen Feuerraum charakterisirt. Zu dieser Art von Oefen gehört der Kalkofen von Rumford (Fig. 124). A ist der Feuerraum, B der

Schacht, D die Oeffnung, durch welche der gebrannte Kalk herausgezogen wird. Die Flamme des Brennmaterials zieht nach unten und geht in den Schacht bei a; von da aufwärts wird der Kalk gebrannt, von da abwärts aber erkaltet der gebrannte Kalk, so daß alle Wärme, die durch das Verbrennen des Brennmaterials gebildet wurde, zum Kalkbrennen Verwendung findet. Von Zeit zu Zeit zieht man Kalk aus der Oeffnung D heraus und giebt neuen Kalk durch die Gicht auf.

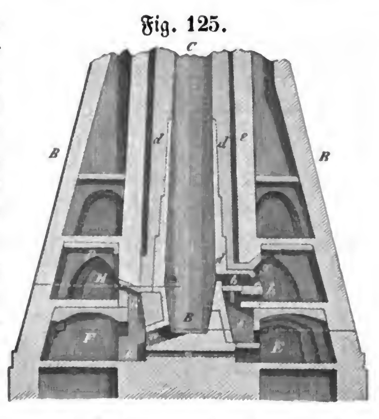
Fig. 124.



Diesen Ofen wendet man abgeändert in Rüdersdorf bei Berlin an (Fig. 125), wo ein Gebirge von Muschelkalkstein aus dem Gebirge hervorragt. Der Schacht des Kalkofens besteht aus der aus feuerfesten Steinen aufgeführten Futtermauer d und der Rauhmauer e, welche durch die Füllung eines mit Asche, Bauschutt u. s. w. angefüllten Raumes getrennt sind. Diese Füllung soll auf der einen Seite die Wärme besser zusammenhalten, auf der andern Seite die Ausdehnung des Futters durch die Wärme compensiren. Die äußere Mauer BB ist kein wesentlicher Theil des Ofens; sie bildet nur die zum Holztrocknen, zum Aufbewahren des Kalkes, zum Aufenthalt der Arbeiter u. s. w. dienenden Gallerien H F u. s. w. Während des Ganges des Kalkofens ist der untere Raum B des Schachtes mit gargebranntem Kalke angefüllt, welcher durch die vier Zugöffnungen aa an der Schachtsohle von Zeit zu Zeit gezogen wird. Um dies zu erleichtern, wird die Schachtsohle durch eine gebrochene Fläche gebildet, deren abhängige Seiten die Kalkstücke nach den Zugöffnungen hinleiten. Der Schacht hat ungefähr eine Höhe von 38 Fuß. Etwa in einer Höhe von 12 Fuß über der Schachtsohle befinden sich die Feuerungen b für Torf oder Holz, welche zu drei oder fünf um den Ofen herum angebracht sind und mit Aschenfall i und Rost versehen sind. E ist ein größerer Aschenbehälter, in welchen die Asche aus i von Zeit zu Zeit geschafft wird. Die Flamme gelangt durch den Fuchs b in den Schacht. Der von den Ziehöffnungen vertikal in die Höhe gehende Kanal k führt in das Gewölbe H; er hat die Bestimmung, den Arbeiter vor der Hitze zu schützen, indem die erhitzte Luft sofort nach H geleitet wird. Die

Kalköfen erhalten ihren Namen nach der Anzahl der Feuerungen, als drei-, vier- oder fünfschürige Oefen.

Fig. 125.



Soll der Ofen in Gang gebracht werden, so nimmt man vor der Hand auf die seitlichen Feuerungen keine Rücksicht, sondern bringt Holz in den Schacht und füllt ihn dann mit Kalkstein bis zum Fuchse b. Nachdem das Holz verbrannt ist, hat der Ofen die zur Herstellung eines guten Zuges erforderliche Erwärmung angenommen, man füllt ihn nun mit Kalkstein und bringt auf die Roste der Feuerungen Torf. Durch die Flamme der Feuerungen, welche durch die Füchse b in den Ofen zieht, findet das Brennen des Kalksteines in dem Schachte statt, welcher bis oben hinauf damit gefüllt ist, sodaß sogar auf der Gicht noch ein etwa 4 Fuß hoher Kegel von Kalksteinen aufgesetzt ist. Ist der obere Kalk gargebrannt, so wird der unter den Feuerungen befindliche gezogen, der obere sinkt nach, es wird ein neuer Kegel von Kalksteinen auf die Gicht gebracht und das Brennen des Kalksteines wird so lange fortgesetzt, als der Ofen aushält.

Die Verminderung des Gewichtes und des Volumens (das Schwinden) der Kalksteine durch das Brennen richtet sich gänzlich nach ihrer Beschaffenheit; man nimmt im Allgemeinen an, daß sie

dem Gewichte nach 45 Proc.
dem Volumen nach 10 — 20 Proc.

betrage. Nach directen Versuchen von Triest mit Rüdersdorfer Kalk ergab sich eine Gewichtsabnahme von 48 Proc.

§. 322.

Die Vorzüge, welche die Oefen mit ununterbrochenem Gange vor den periodischen besitzen, sind so in die Augen springend, daß sie kaum angeführt zu werden brauchen. Bei den continuirlichen Oefen wird das Gemäuer nur einmal während der ganzen Campagne geheizt, während bei den Oefen mit unterbrochenem Gange nach jedesmaligem Füllen geheizt werden muß. Die Hitze des gargebrannten Kalkes geht bei den periodischen Oefen ganz verloren,

bei den continuirlichen wird sie zum Vorwärmen des noch nicht gebrannten Antheils verwendet.

Es ist demnach klar, daß die continuirlichen Oefen eine große Brennstoffersparniß gewähren müssen. Man darf jedoch hierbei nicht übersehen, daß die Oefen mit ununterbrochenem Gange einen fortlaufenden bedeutenden Absatz des gebrannten Kalkes erfordern, also in den meisten Fällen dort nicht anzuwenden sind, wo das Kalkbrennen als Nebengewerbe, namentlich als landwirthschaftliches, betrieben wird. Hier wird man stets den periodischen Kalköfen den Vorzug geben.

Der Brennmaterialverbrauch ist bei den periodischen Oefen um so größer, je kleiner ihre Dimensionen sind. Oefen von 300 Kubikfuß Inhalt erfordern in der Regel auf

1 Volumen Kalkstein $2^1/_2$ Volumen weiches Holz,
1 „ „ 2 „ hartes Holz.

Hat der Schacht des Ofens eine Capacität von 1000 Kubikfuß, so braucht man auf

1 Volumen Kalkstein $1^1/_2$ Volumen Brennholz.

Wie bedeutend auch bei den besten Kalkofenconstructionen die Verschwendung an Brennstoff ist, geht daraus hervor, daß unter den den günstigsten nahe liegenden Verhältnissen nur 25 Proc. Brennmaterial im Ofen zur Realisation gelangen, d. h. wirklich zum Kalkbrennen verwendet werden, 75 Proc. aber mit der heißen Luft durch die Gicht verloren gehen. Nimmt man die zum Garbrennen des Kalksteins erforderliche Temperatur auf 750° C. an, die specifische Wärme des Kalkes und der frei gewordenen Kohlensäure auf $^1/_3$ von der des Wassers, geht man ferner von der Annahme aus, daß 1 Pfd. Brennholz 25 Pfd. Wasser von 0 — 100° zu erwärmen vermöge, so findet man, daß 1 Pfd. Holz 75 Pfd. Kalk (25 × 3) um 100°, demnach $\frac{75}{7,5} = 10$ Pfund Kalkstein um 750°, d. h. bis zur Brenntemperatur zu erhitzen vermag. 1 Ctr. Kalkstein würde demnach 10 Pfd. Holz (1 Volumen Kalkstein $^1/_3$ Volumen Brennholz) zum Brennen brauchen, wenn keine Wärme verloren ginge. Wie sich der Brennmaterialverbrauch mit Steinkohlen herausstellen würde, läßt sich nach Bd. 1. p. 687 leicht berechnen.

Eine Ableitung der Gichtgase wird indessen nicht geschehen können, ohne den Gang des Processes mehr oder weniger zu beeinträchtigen und den Betrieb zu stören.

§. 323.

Die Nebenbestandtheile des rohen Kalksteins sind auf die Eigenschaften des gebrannten Kalksteins von großem Einflusse. War der angewendete Kalk-

stein ziemlich reiner kohlensaurer Kalk, so erhitzt er sich beim Uebergießen mit Wasser bedeutend und bildet damit einen fetten Brei. Solchen Kalkstein nennt man fetten Kalk. In dem Grade aber, als sich der Kalkstein in seiner Zusammensetzung dem Dolomit ($CaO, CO_2 + MgO, CO_2$) nähert und magnesiahaltig wird, wird der nach dem Uebergießen mit Wasser entstehende Brei kürzer; einen solchen magnesiahaltigen Kalk nennt man magern Kalk. Bei einem Magnesiagehalt von 10 Proc. ist das Magerwerden schon deutlich zu bemerken, bei 25 — 30 Proc. ist der Kalk bereits unbrauchbar.

Der Kalk ist, so wie er aus dem Kalkofen kommt, nicht gleichmäßig gar gebrannt, einzelne Stücke wurden zu wenig erhitzt und halten in der Mitte noch einen Kern von rohem Kalkstein (sie sind nur ausgebrannt), andere Stücke haben dagegen eine zu starke Erhitzung erlitten und heißen dann todtgebrannt (chaux morte, *dead lime*). Das Todtbrennen des Kalks liegt entweder daran, daß durch zu kurze und plötzliche Hitze halbkohlensaurer Kalk ($CaO, CO_2 + CaO, HO$) oder halbgebrannter Kalk gebildet worden ist, welcher nach der Meinung der Kalkbrenner nicht mehr ganz gebrannt werden kann (die künstlich dargestellte Verbindung verliert beim stärkeren Glühen alle Kohlensäure), oder daß durch zu hohe Temperatur die nie in den Kalksteinen fehlende Kieselerde und Thonerde mit dem Kalk auf der Oberfläche zusammengesintert sind. Die Asche des Brennmaterials ist auch zuweilen die Ursache des Todtbrennens des Kalksteins. Durch das angehende Zusammensintern wird verhindert, daß der gebrannte Kalk mit Wasser einen Brei bildet.

Wird gebrannter Kalk mit Wasser übergossen, so nehmen 100 Th. Kalk ungefähr 32 Th. Wasser auf: ($CaO = 28$) nehmen auf ($HO = 9$), der Kalk erhitzt sich dabei bis auf 150° und zerfällt endlich zu einem vollkommen weißen Pulver, welches ein dreimal größeres Volumen einnimmt als der Kalkstein vorher. Diese Operation heißt das Löschen des Kalkes.

Bei dem Löschen des Kalkes ist es wesentlich, die möglichst große Vertheilung und Volumenvergrößerung zu erzielen. Wird der gebrannte Kalk nur mit so viel Wasser befeuchtet, als er bedarf, um in Hydrat überzugehen, so zerfällt er unter Freiwerden von Wärme zu einem feinen Pulver, welches sich scharf anfühlt. Nimmt man noch weniger Wasser, so erhält man ein sandiges Pulver, welches mit Wasser einen schlechten Kalkbrei giebt. Es ist deshalb nicht vortheilhaft, den gebrannten Kalk in einem Korbe auf kurze Zeit in Wasser unterzutauchen, so daß er sich zu Pulver löscht, und dann mit Wasser zu einem Brei anzurühren; er vergrößert dabei sein Volumen nicht bedeutend, er wächst oder gedeiht schlecht. Frischgebrannter Kalk wird am zweckmäßigsten sofort mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser übergossen und sobald er sich zu löschen beginnt, wobei sich das Wasser bis zum

Sieden erhitzt, umgerührt und durchgearbeitet. Auf diese Weise wird ein Kalkbrei erhalten, welcher das $3^1/_2$fache Volumen des angewendeten Kalkes besitzt und die $2^1/_2$fache Gewichtsmenge Wasser enthält. Wurde der Kalk dagegen nur zu Pulver gelöscht und das Pulver dann in einen Brei verwandelt, so wird der Brei nur das $2^1/_2$fache Volumen des Kalkes einnehmen.

Nachdem der Kalk mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser gelöscht worden ist, verdünnt man ihn mit einer gleichen Menge Wasser und sumpft ihn ein, d. h. man läßt ihn in die Kalkgrube ablaufen, deren Wände genügend porös sein müssen, um ein schnelles Durchsickern des überschüssig zugesetzten Wassers zu gestatten. Das Einsumpfen bietet mehrere Vortheile, einmal wird der Kalkbrei mit der Zeit noch fetter und speckiger, indem die in dem frischgelöschten Kalke immer noch sich findenden unaufgeschlossenen Theile durch die Einwirkung des Wassers mit der Zeit sich zertheilen, das andere Mal kann man den Kalkbrei längere Zeit in diesen Gruben aufbewahren, ohne daß Bildung von kohlensaurem Kalk eintritt; gewöhnlich wird die Oberfläche des Kalksumpfes mit Brettern überlegt und auf diese einige Zoll hoch frischer Sand geschüttet. Das Einsumpfen hat aber noch einen weiteren Nutzen: indem nämlich durch das in den Boden abziehende Wasser ein Auslaugen des Kalkes stattfindet, werden die Salze der Alkalien, die immer in kleiner Menge in den Kalksteinen vorkommen, entfernt und dadurch ein Auswittern derselben aus den später damit aufgeführten Mauern verhütet.

Eine eigenthümliche Art der Löschung des Kalkes ist das Trockenlöschen, wobei man den gebrannten Kalk mit Sand bedeckt und letzteren benetzt und darauf achtet, daß an keiner Stelle der Kalk ohne Sand mit der Luft in Berührung komme.

Der gelöschte Kalk (chaux éteinte, *slacked lime*) hält das Wasser mit solcher Hartnäckigkeit zurück, daß bei 250 — 300° noch kein Gewichtsverlust stattfindet. In Wasser fein zertheiltes Kalkhydrat bildet den Kalkbrei (chaux fondue), welcher mit Wasser verdünnt die Kalkmilch (lait de chaux) liefert. Letztere giebt durch Filtriren das Kalkwasser (eau de chaux, *lime water*), eine gesättigte Lösung von Kalk in Wasser, welche auf 500 — 700 Th. Wasser 1 Th. Kalkhydrat enthält. An der Luft absorbirt der Kalk nach und nach Kohlensäure, deshalb pflegt man gelöschten Kalk, wenn derselbe in größeren Quantitäten vorräthig gehalten werden muß, vor der Luft geschützt in Gruben aufzubewahren. Das Kalkwasser reagirt alkalisch; diese Reaction rührt theils von dem Kalke, theils davon her, daß die meisten Kalksteine Kochsalz und kieselsaures Alkali enthalten, welches durch die Einwirkung des Aetzkalkes in ätzendes Alkali übergeht.

§. 324.

Anwendung des Kalkes.

Die Anwendung des gebrannten Kalkes ist eine überaus mannichfache und gründet sich in allen Fällen darauf, daß der Kalk eine starke Base ist, welche überall und wohlfeil erhalten werden kann und durch einfaches Begießen mit Wasser in denjenigen Zustand der Zertheilung übergeht, in welchem allein der Kalk in der Technik Anwendung finden kann. Seiner großen Verwandtschaft zur Kohlensäure wegen wird er zur Darstellung des Aetzkalis und Aetznatrons aus den kohlensauren Alkalien verwendet. Der gelöschte Kalk dient ferner zur Darstellung des Ammoniaks aus dem Salmiak, des unterchlorigsauren Kalkes (Chlorkalk), zum Ausfällen der Magnesia aus der Mutterlauge der Salinen ($Mg\,Cl + Ca\,O, HO = Mg\,O, HO + Ca\,Cl$), zum Reinigen des Leuchtgases von Kohlensäure und theilweise auch von Schwefelwasserstoffgas, zum Einkalken des Getreides vor dem Säen, zur Raffination des Zuckers und zur Abscheidung des Zuckers aus dem Rübensafte (nach dem Verfahren von Rousseau), in der Sodafabrikation nach der Methode von Leblanc zum Zersetzen des Schwefelnatriums, in der Gerberei zum Enthaaren der Häute, in der Bleicherei zum Beuchen der Baumwollgewebe, in der Färberei zur Bereitung der Indigküpen, als Zusatz zum Glase, in der Fabrikation der Stearin- und Palmitinkerzen zum Abscheiden der fetten Säuren aus den rohen Fetten, zur Herstellung von Kitt mit Casein (*Caseogomme*), Eiweiß oder Blut, als Polirmittel und in der Ausbringung der Metalle als schlackebildender Zusatz, nachdem sich gezeigt hat, daß die bisher allgemein gebräuchliche Anwendung ungebrannten Kalksteins mit einer Verschwendung von Brennmaterial verknüpft ist. Nicht nur, daß die in dem Hohofenschachte aus dem Kalkstein entweichende Kohlensäure große Mengen von Wärme latent und dadurch nutzlos macht, wirkt diese Kohlensäure auch noch dadurch erheblich nachtheilig, daß sie bei ihrem Emporsteigen glühende Kohlenschichten trifft und dadurch zu Kohlenoxyd reducirt wird. Hierbei besteht die schädliche Wirkung nicht allein in einer Kohlenstoffentführung, sondern zugleich auch in der mit jener Umwandlung verknüpften Temperaturerniedrigung [1]). Der Kalk dient in der Metallurgie aber nicht blos als schlackebildendes Mittel, sondern auch bei dem Eisenfrischproceß zur Verbesserung eines schwefel- und phosphorhaltigen Eisens; ein Kalkzuschlag von 3 — 10 Proc. ist das beste Mittel, Phosphor abzuscheiden. Die Eigen-

[1]) Die Temperaturverminderung, wenn Kohlensäure in einem Schachtofen zu Kohlenoxyd reducirt wird, beträgt 1148° C. (d. h. 2458 — 1310 oder pyrometrischer Wärmeeffect der Kohlensäure minus pyrometrischer Wärmeeffect des Kohlenoxydgases).



schaft des Kalkes, vor dem Knallgasgebläse (einem mit einem Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff gespeisten Gebläse) außerordentlich lebhaft zu leuchten, benutzt man als Signallicht auf Leuchtthürmen, bei geodätischen Operationen, zum Beleuchten der Objecte unter dem Mikroskop u. s. w.

Die wichtigste Anwendung des Kalkes ist ohne Zweifel die zur Bereitung von Mörtel.

Der Mörtel.

§. 325.

Unter Mörtel oder Speise (mortier, *mortar-cement*) versteht man mit Sand oder mit einem sandartigen Zusatze gemengten Kalkbrei, welcher theils zur Vereinigung von Bausteinen, theils als Abputz dient. Der gewöhnliche Mörtel heißt Luftmörtel (mortier aërien), der unter Wasser erhärtende und daher zu Wasserbauten sich eignende Mörtel wird hydraulischer Mörtel oder Wassermörtel (béton, mortier hydraulique) genannt.

§. 326.

Der Luftmörtel.

Die bis jetzt bekannten Angaben über Bereitung des Mörtels bei den Römern finden sich bei Marcus Porcius Cato[1]), welcher zwei Jahrhunderte vor Anfang der christlichen Zeitrechnung lebte. Er giebt Mengenverhältnisse zwischen Kalk und Sand an und beschreibt die äußeren Kennzeichen, welche einen guten Kalkstein charakterisiren, er spricht von der Construction der Kalköfen u. s. w. Vitruv[2]), welcher 200 Jahre später lebte, war ausführlicher. Er sah den Meersand für schlechter an, als denjenigen, welcher aus Sandgruben gewonnen wird, und sagte, daß der mit Meersand bereitete Mörtel langsamer härte und weniger dauerhaft sei. Er glaubt, daß der Sand durch Liegen an der Luft sich verschlechtere. Reine Kalksteine scheint er für die dienlichsten gehalten zu haben. Vitruv war ferner der Erste, welcher mit der Eigenschaft der Puzzolanerde, den Mörtel wasserfest zu machen, bekannt machte und zu Wasserbauten ein Gemenge von 1 Th. Kalk und 2 Th. Puzzolanerde vorschrieb. Plinius[3]) wiederholt nur das bereits von Vitruv Angegebene. Nach Plinius bis zum Wiederaufblühen der Wissenschaften in Europa scheint man sich mit den Vorschriften der römischen

[1]) De re rustica, Cap. XV, XVI u. XXXVIII.

[2]) De architectura, Lib. 2, Cap. IV, V et VI; Lib. 5, Cap. XII.

[3]) Historia naturalis, Lib. 35, Cap. XIII; Lib. 36, Cap. XXIII.

Schriftsteller begnügt zu haben, wenigstens findet man im 15. und 16. Jahrhundert bei Leo Baptista und Paladio Scamozzi in Italien und Philibert de Lorme in Frankreich nichts als Vitruv's Angaben über die Mörtelbereitung. Eine wissenschaftliche Behandlung der Darstellung des Mörtels finden wir erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts. Ueberall hatte man die Festigkeit des Mörtels in den alten Römerbauten zu bewundern Gelegenheit gehabt, eine Festigkeit, die der neue Mörtel nicht annahm. Es lag daher die Vermuthung nahe, es müßten bei der Bereitung des Mörtels der Alten gewisse Vorsichtsmaßregeln beobachtet worden sein, in denen die Ursache des Erhärtens zu suchen sei. Zur Theorie der Mörtelbildung lieferten nun folgende Chemiker werthvolle Beiträge: Saussure, Guyton-Morveau, Döbereiner, Berthier, John, Vicat, Pasch, v. Fuchs, Alex. Petzholdt, A. Vogel jun. u. A., wodurch die Bereitung des Mörtels und die Ursache des Erhärtens auf wissenschaftliche Principien zurückgeführt worden ist.

§. 327.

Wenn gelöschter Kalk an der Luft sich selbst überlassen bleibt, so trocknet er nach und nach unter Kohlensäureabsorption aus, wobei er stark schwindet und viele Risse bekommt. Wird hierbei die Luft abgehalten und zugleich ein angemessener Druck angebracht, so erlangt das Kalkhydrat nach dem Trocknen Marmorhärte. Das Kalkhydrat wäre demnach schon für sich geeignet, die Bausteine zu verbinden, wenn sie ebene Flächen hätten. Eine äußerst dünne Lage würde dann schon genügen. Da die Bausteine aber auf ihrer Oberfläche sehr große Unebenheiten haben, welche zum Verschwinden gebracht werden müssen, so wären dicke Lagen von Kalkbrei anzubringen, die beim Austrocknen schwinden und Klüfte bekommen würden. Um Letzterem vorzubeugen, um ferner den Verbrauch an Kalk zu verringern, versetzt man den Kalkbrei mit Sand und ähnlichen Körpern, die mit ihm ein festes Conglomerat, zum Theil unter Umständen auch eine chemische Verbindung bilden, die mit den Bausteinen ein Ganzes bildet.

Man bereitet den Luftmörtel gewöhnlich mit dem bereits eingesumpften gelöschten Kalke, der, wenn es erforderlich erscheint, unter Zusatz von Wasser mit dem Sande innig vermengt wird, so daß in dem entstehenden Mörtel keine Kalkklümpchen mehr wahrgenommen werden können. Der zur Bereitung des Luftmörtels angewendete Kalk ist fetter Kalk, da dieser beim Löschen am meisten sein Volumen vergrößert und daher bei gleichem Gewichte auch die größte Menge Sand aufzunehmen vermag. Als Zuschlag braucht man zum Mörtel nur Sand — Quarzsand, Feldspathsand, Glimmersand oder Gemenge dieser

Sandarten, wie sie in der Natur vorkommen. Mit jeder Sandart läßt sich ein guter Mörtel herstellen, wenn er rein und von der rechten Beschaffenheit des Kornes ist. Man zieht den eckigen und kantigen Sand dem runden vor, wol aber ohne Grund; daß der Kalkbrei an Sandkörnern mit rauhen Flächen besser adhärire, als an solchen mit glatten, ist einleuchtend, daß aber die Ecken und Kanten die Adhäsion nicht zu vermehren im Stande sind, ist wahrscheinlich. Die Natur bietet uns in den Breccien eine Verkittung von runden und stumpf- oder scharfeckigen Stücken, die durch gleiche Kraft zusammengehalten werden, es ist daher nicht einzusehen, warum der Luftmörtel, der doch in der That eine Nachahmung jener Breccien bezweckt, sich anders verhalten soll.

Die Größe der Sandkörner ist bei der Mörtelbereitung nicht unbeachtet zu lassen. Hinsichtlich der Körnergröße unterscheidet man

a) feinen Sand für Luftmörtel zum Verputz der Außenseite einer Mauer;
b) mittelgroben Sand für Backsteinmauern;
c) groben Sand (Schotten, Grand, Kies, Grus) für Bruchsteinmauern.

Der feine Sand giebt im Mörtel zwar die größte Berührungsfläche, er macht aber den Mörtel zu gleichförmig dicht und erschwert dessen Erhärten, der mittelgrobe Sand und ebenso der Schotten haben dagegen den Nachtheil, daß sich zwischen den einzelnen Körnern zu große Räume befinden, die nur mit Kalkhydrat ausgefüllt sind, welches an der Luft zu einer wenig cohärenten Masse austrocknet. Es ist daher für die Festigkeit der herzustellenden Breccie am vortheilhaftesten, ein Gemenge von grobem und feinem Sande als Zuschlag zu dem Kalkbrei anzuwenden, der feine Sand soll mit dem Kalkhydrat die Hauptmasse bilden, welche die leeren Räume zwischen den groben Sandkörnern ausfüllt und für diese das Bindemittel bildet.

Das Verhältniß des Sandes zum Kalke ist für die Qualität und den Grad des Erhärtens des herzustellenden Mörtels von der größten Wichtigkeit. Als allgemeine Regel kann gelten, dem Zuschlage nur so viel Kalk zuzufügen, als er, ohne sein Volumen zu vergrößern, zu verschlucken im Stande ist. In der Praxis rechnet man auf 1 Kubikfuß steifen Kalkbrei (aus fettem Kalke) 3—4 Kubikfuß Sand, bei magerem, magnesiahaltigem Kalke nimmt man auf eine gleiche Quantität 1—2½ Kubikfuß Sand, weil die fremden Gemengtheile darin sich schon selbst wie Sand verhalten.

Das zum Löschen des Kalkes und zum Anmachen des Luftmörtels dienende Wasser soll möglichst frei sein von Salzen, namentlich von Kochsalz, weil sich sonst Efflorescenzen an der Mauer (der Mauerfraß) zeigen würden,

worunter die Festigkeit derselben leidet. Regenwasser ist zu diesem Zwecke allem andern Wasser vorzuziehen.

Soll der so bereitete Mörtel zur Verbindung der Mauersteine oder Backsteine angewendet werden, so befeuchtet man die Oberfläche der porösen Steine, um der Absorption der Feuchtigkeit des Mörtels vorzubeugen, und wirft den Mörtel mit einer Kelle darauf. Der Mörtel wird im Ueberschusse angewendet, um alle Zwischenräume auszufüllen, dann drückt man die neuen Steine auf die bereits festliegenden und nöthigt so den überschüssigen Mörtel, herauszudringen.

§. 328.

Die Erhärtung des Mörtels, obgleich schon nach einigen Tagen genügend, um einer Mauer eine gewisse Festigkeit zu ertheilen, geschieht so allmälig, daß sie nach vielen Jahrhunderten noch nicht ihr Maximum erreicht hat. Die größere Festigkeit und die scheinbar bessere Qualität des Mörtels aus der Römerzeit erklärt sich daher ungezwungen aus dem großen Vorsprung an der Zeit der Erhärtung. Berücksichtigt man die große Sorgfalt, welche man heutzutage bei der Aufführung von Bauten auf die Herstellung des Mörtels verwendet, so hat man mit ziemlicher Gewißheit anzunehmen, daß der Mörtel der Gegenwart im Laufe der Zeiten vielleicht in noch höherem Grade die Bewunderung der Nachwelt hervorrufen wird, als es jetzt mit dem altrömischen Mörtel für uns der Fall ist.

Was die Theorie der Erhärtung des Mörtels an der Luft betrifft, so haben sich darüber mehrere Ansichten geltend zu machen gesucht. Daß das Austrocknen allein nicht der Grund des Erhärtens sein kann, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man den Luftmörtel im Wasserbade oder über der Lampe austrocknet; das Resultat des Trocknens ist keineswegs eine steinartige, sondern eine bröckliche, leicht zerreibliche Masse. Der Mörtel kann aber nur binden, wenn er eine steinartige Masse bildet.

Nachdem Joseph Black, Professor der Chemie in Edinburgh, gezeigt hatte, daß der Kalkstein Kohlensäure enthalte, welche durch das Brennen ausgetrieben werde, suchte Higgins im Jahre 1780 die Erhärtung des Mörtels durch die Annahme zu erklären, der Kalk nehme aufs Neue aus der Atmosphäre Kohlensäure auf und verwandele sich allmälig wieder in Kalkstein, vielleicht in Marmor. v. Fuchs nahm als Ursache der Mörtelerhärtung die Bildung von halbkohlensaurem Kalk ($CaO, CO_2 + CaO, HO$), einer Verbindung an, welche nicht in den gewöhnlichen kohlensauren Kalk (CaO, CO_2) übergeführt werden könne. Wittstein und neuerdings A. Vogel jun. haben das Irrige dieser Ansicht bewiesen und namentlich gezeigt, daß die

Existenz von halbkohlensaurem Kalk in erhärtetem Mörtel nicht nothwendig sei.

A. Vogel analysirte 1858 alten Mörtel vom Carlsthorthurme in München, dann Mörtel vom Universitätsgebäude daselbst (gebaut im Jahre 1840) und einen Mörtel aus Hannover, welcher sich durch einen feinsandigen, rein quarzigen Zuschlag wesentlich von den beiden ersteren Mörtelsorten unterschied, welche in ihrer Masse eine große Anzahl kleinerer und größerer Steine, bis zur Größe einer Haselnuß, fast gänzlich aus kohlensaurem Kalk bestehend, zeigten. Der chemischen Analyse ging eine mechanische voraus, um die eingemengten großen Conglomeratstücke von dem eigentlichen Cämente zu sondern. Es ergaben sich folgende Resultate:

	Carlsthorthurm		Universitätsgebäude	
Gröbere Steine	63,12	70,5	41,82	51,89
In Säure unlöslicher Rückstand	7,38		10,07	
Kalk	13,27		22,02	
Kohlensäure	11,31		19,59	
Thonerde und Eisenoxyd	1,72		1,90	
Magnesia	0,86		1,33	
Kieselsäure	Spuren		0,22	
Wasser	2,34		3,05	
	100,00		100,00	

	Mörtel von Hannover
In Säure unlöslicher Rückstand	78,65
Kalk	10,50
Kohlensäure	7,82
Wasser	1,68
Kieselsäure	0,30
Thonerde und Eisenoxyd	0,98

Es folgt aus dieser Analyse, daß keineswegs halbkohlensaurer Kalk sich gebildet hatte; die Menge der Kohlensäure in den beiden ersten Mörtelsorten war mehr als ausreichend, um mit der gefundenen Menge des Kalkes neutralen kohlensauren Kalk zu bilden; bei dem Mörtel aus Hannover hatte fast eine völlige Sättigung des Kalkes mit Kohlensäure stattgefunden.

Nach Untersuchungen Anderer ist selbst in den festesten Mauern ein Theil des Kalkes noch im ätzenden Zustande, so versichert d'Arcet, daß er nie den Kalk in den Mörteln mit Kohlensäure gesättigt gefunden habe, so alt sie auch gewesen sein mögen. John fand dasselbe bei der Analyse verschiedener Mörtel, welche ein Alter von 200—600 Jahren hatten. Zu gleichen Resultaten gelangte A. Petzholdt, als er den Mörtel einer dreihundertjährigen Festungsmauer untersuchte; der gepulverte Mörtel gab beim Uebergießen mit Wasser stark alkalisch reagirendes Kalkwasser. Daß die Erneuerung der Luft

zur Erhärtung nothwendig ist, dafür findet man einen schlagenden Beweis in einer Beobachtung John's. Als man nämlich einen Pfeiler des Thurmes der Peterskirche in Berlin entfernte, welcher achtzig Jahre vorher aufgeführt worden war und einen Durchmesser von 27 Fuß hatte, fand man in der Mitte des Pfeilers den Mörtel noch eben so frisch und kaustisch, als wenn er erst vor einigen Tagen aufgetragen worden wäre, eine Beobachtung, welche durch die Erfahrung vielfach bestätigt worden ist.

§. 329.

Nach einer anderen Ansicht soll das Erhärten des Mörtels davon herrühren, daß sich ein Theil der Kieselerde des Sandes, indem dieselbe durch die Einwirkung des Kalkes in gallertartige Kieselsäure verwandelt wird, mit dem Kalk zu kieselsaurem Kalke verbindet. Petzholdt fand bei der Untersuchung eines 300- und eines 100jährigen Mörtels, daß beide beim Uebergießen mit Salzsäure unter Kohlensäureentwickelung und Bildung einer steifen Gallerte zersetzt wurden. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Mörtel 300 Jahr alt	Mörtel 100 Jahr alt
Sand	69,1	79,8
Gallertartige Kieselsäure	6,2	2,1
Thonerde	0,4	0,016
Eisenoxyd	1,4	0,16
Kalk	4,2	4,3
Wasser und Kohlensäure	18,7	13,6
	100,0	99,9

In dem 300jährigen Mörtel ist demnach 3mal so viel lösliche Kieselerde vorhanden, als in dem 100jährigen. Wenn nun auf der einen Seite zugegeben werden muß, daß in einzelnen Fällen eine Silicatbildung bei der Erhärtung einer Mörtelsorte eintritt, so liegt doch auf der anderen Seite in der Entstehung eines Silicates nicht der Grund der Erhärtung; bei vielen Analysen mit erhärtetem Mörtel, mit Kieselsand angemacht, ergaben sich nur Spuren löslicher Kieselerde; ferner ist es ja Thatsache, daß Kalksand, anstatt des Kieselsandes als Zuschlag zum Mörtel angewandt, eine eben so steinharte Masse erzeugt. Man muß demnach wol annehmen, daß die theilweise Verkieselung des Kalkes nicht nothwendig ist und nur ausnahmsweise in Folge eines durch Localverhältnisse bedingten Zuschlages vorkommt, und daß die Wirkung des Mörtels, ebenso wie die des Leimes, unter die Adhäsionserscheinungen gehört, obgleich nicht in Abrede zu stellen ist, daß der Mörtel im Laufe der Zeit eine Veränderung erleidet, welche diesen Adhäsionserscheinungen zu statten kommt.

Der Loriot'sche Mörtel, welcher Ende des vorigen Jahrhunderts eine gewisse Berühmtheit erlangt hatte, wird dadurch dargestellt (Journal de Physique, T. 3, p. 321; 1775), daß man zu gewöhnlichem Mörtel aus Kalk und Sand noch 1/4 fein gemahlenen und ungelöschten Kalk setzt. Er hat sich als unzuverlässig erwiesen.

Es wurde früher hervorgehoben, daß man zum Löschen des Kalkes ein von alkalischen Salzen möglichst freies Wasser verwenden müsse, daß es ferner vortheilhaft sei, durch das Einsumpfen des gelöschten Kalkes ein Auslaugen desselben und ein Fortführen der in dem Kalkstein immer in kleiner Menge sich findenden Alkalien zu bewirken. Wo dies nicht geschieht, wird immer ein Auswittern von kohlensaurem Natron aus den Wänden, die mit solchem Mörtel aufgeführt, zu bemerken sein. Ist ja sogar (Bd. II. p. 189) der Vorschlag gemacht worden, dort, wo man wohlfeile Kalkmörtelmauern und concentrirte Salzlösung zur Verfügung hat, in ähnlicher Weise, wie es bei den Salpeterwänden geschieht, eine Sodaplantage anzulegen und das auf der Oberfläche ausblühende kohlensaure Natron in dem Maße, als es auf der Oberfläche ausblüht, abzukratzen. Die auf der Oberfläche frisch aufgeführter Mauern zu bemerkenden Auswitterungen rühren indessen nicht immer von den Alkalien des Mörtels her. Die meisten Bau- und Backsteine enthalten alkalische Salze, welche nach und nach in Gestalt von kohlensauren und schwefelsauren Alkalien und den Chlormetallen derselben auf die Oberfläche gelangen. Nicht zu verwechseln mit diesen Efflorescenzen sind die aus salpetersaurem Kalk bestehenden und den sogenannten Mauerfraß oder Mauersalpeter bildenden; diese Ausblühungen entstehen, wenn thierische Flüssigkeiten (Harn, Gülle) in den Kalkwänden durch Capillarität in die Höhe steigen und dort unter Umständen faulen, welche der Salpeterbildung (siehe Bd. II. p. 43) sehr günstig sind.

§. 330.

Der hydraulische Mörtel.

Gewisse Kalksteine haben, wenn sie mehr als 10 Proc. Kieselerde enthalten, die Eigenschaft, nach dem Brennen mit Wasser einen mageren Brei zu geben, welcher unter dem Einflusse des Wassers nach längerer oder kürzerer Zeit erhärtet. Man nennt solche Kalksteine hydraulischen Kalk und verwendet ihn zur Herstellung des hydraulischen Mörtels oder Wassermörtels. Um die Theorie des hydraulischen Mörtels zu verstehen, seien folgende von Berthier angestellte Analysen von ungebrannten und von gebrannten hydraulischen Kalken angeführt:

Kalksteine, die einen hydraulischen Kalk von mittlerer Güte liefern.

Zusammensetzung.	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlensaurer Kalk	90,0	83,8	89,2	89,0	89,0
kohlensaure Magnesia	5,0	0,4	3,2	2,0	2,0
kohlensaures Eisenoxydul	—	6,2	—	—	—
Thon (Kieselerde, Thonerde, Eisen, Kohlenstoff)	5,0	5,4	7,8	9,0	9,0
Nach dem Brennen bestanden sie aus:					
Kalk	87,0	83,0	84,0	82,0	82,0
Magnesia	4,0	—	2,5	1,5	1,5
Thon	9,0	7,0	13,5	16,5	16,5
Eisenoxyd	—	1,0	—	—	—

1. Kalkstein von Bougy (Loire), etwas blättrig, gelblich, mit Ammoniten und Muscheln erfüllt; giebt Kalk, der ziemlich gut unter Wasser erhärtet;

2. Kalkstein von St. Germain; dicht, dunkelgrau, mit weißen Kalkadern durchzogen, blättrig und voll Gryphiten; man verwendet ihn in Lyon bei Wasserbauten;

3. Kalkstein von Chaunay bei Macon; dicht, feinkörnig, gelblichweiß; der daraus gebrannte Kalk hat hydraulische Eigenschaften;

4. Kalkstein von Digne (Jura); fest, mit Kalkspath durchzogen und mit Gryphiten von dunkelgrauer Farbe erfüllt; er giebt Kalk, der erhärtet und als hydraulischer betrachtet werden kann;

5. Ein den vorstehenden begleitender Kalkstein und fast von den nämlichen Eigenschaften; ist fest, von beinahe erdigem Korn und hellgrau.

Kalksteine, welche einen hydraulischen Kalk bester Qualität liefern.

Zusammensetzung.	1.	2	3.	4.
Kohlensaurer Kalk	82,5	80,0	79,2	76,5
kohlensaure Magnesia	4,1	1,5	2,5	3,0
kohlensaures Eisenoxydul	—	—	—	—
kohlensaures Manganoxydul	—	—	—	1,5
Thon: Kieselerde		17,0	6,5	11,6
Thon: Thonerde	13,4	1,0	3,8	3,6
Thon: Eisenoxyd		—	—	—
Thon: Kohle		—	2,0	—
Wasser		1,0	—	—
Nach dem Brennen bestanden sie aus:				
Kalk	87,0	70,0	74,0	68,3
Magnesia	3,5	1,0	2,0	2,0
Thon	22,0	29,0	17,0	24,0
Eisenoxyd u. s. w.	—	—	0,7	0,57.

1. Flötzkalkstein von Nismes (Gard), dicht und gelblichgrau, giebt einen sehr geschätzten hydraulischen Kalk.

2. Mergelkalk von Senonches bei Dreux (Eure und Loire), dicht, sehr zerreiblich und das Wasser schnell absorbirend. Er zerfällt im Wasser wie Thon, allein nach dem Brennen verliert er diese Eigenschaft. Von anderen hydraulischen Kalksteinen unterscheidet er sich dadurch, daß er nicht ein Gemenge ist von kohlensaurem Kalk mit Thon, sondern mit fast reiner, in Kalilauge löslicher Kieselerde, die aus dem Kalksteine durch Salzsäure abgeschieden werden kann.

Aus den vorstehenden Analysen ergiebt sich, daß jeder Kalkstein, welcher 9 — 10 Proc. Thon enthält, mittelmäßig hydraulisch ist, daß derselbe aber von ausgezeichneter hydraulischer Beschaffenheit ist, wenn der Thongehalt bis auf 20 — 50 Proc. steigt. Die hydraulischen Kalke enthalten demnach im rohen Zustande die Bestandtheile des gewöhnlichen Luftkalkes (CaO, CO_2), die sich in Salzsäure lösen, und einen mehr als 10 Proc. betragenden Theil, der sich in Salzsäure nicht löst; dieser nicht lösliche Theil besteht entweder aus Thon (kieselsaurer Thonerde), oder aus reiner Kieselerde.

H. Meyer[1]), Schafhäutl und Pohl erhielten bei der Analyse von hydraulischem Kalke verschiedenen Ursprungs folgende Resultate:

		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
In Säure löslich	kohlens. Kalk	67,86	66,99	49,06	76,82	62,47	67,12	48,36
	„ Magnesia	5,62	1,67	29,32	2,81	1,35	1,33	2,50
	„ Eisenoxydul	3,30	6,95	16,83	3,21	5,85	7,05	3,50
	Thonerde	—	0,39	—	0,89	0,93	0,41	10,31
		76,78	76,00	95,21	83,73	70,60	75,91	64,67
In Säure unlöslich	Kieselerde	15,57	16,89	3,35	11,03	20,93	16,51	30,98
	Thonerde	4,18	4,32	0,86	2,86	7,72	4,20	1,72
	Eisenoxyd	1,13	1,72	0,43	1,86		1,03	—
	Kalk und Magnesia	0,94	0,375	0,07	0,17	0,42	1,99	2,47
		21,60	23,30	4,71	25,92	29,07	23,64	34,97

1. Kalkstein von Rüdersdorf bei Berlin, der sich zur Bereitung von Luftkalk nicht eignet.

2. Kalknieren von der Insel Sheppey, zur Bereitung des Roman-Cämentes dienend.

3. Muschelkalk aus Tarnowitz.

4. Cementstein von Hausbergen, unweit der westphälischen Pforte.

5. Cementstein von demselben Fundorte.

6. Kalknieren von der Insel Sheppey, analysirt von Schafhäutl.

7. Hydraulischer Kalk von Sievering bei Wien, analysirt von Pohl.

[1]) W. Meyer (1840), Journ. für prakt. Chemie XXII. p. 405.

Nach v. Planta und Kekulé sind zwei Kalksteine von Zizers in Graubündten, welche zu Wasserbauten Anwendung finden, zusammengesetzt aus:

		I.	II.
In Säure löslich	kohlensaurem Kalk	77,72	55,59
	„ Magnesia	0,84	1,15
	„ Eisenoxydul	1,49	2,75
	Thonerde	0,25	1,23
	Manganoxyd	0,09	Spur
In Säure unlöslich	Kieselerde	16,79	35,23
	Thonerde	0,48	1,76
	Eisenoxyd	0,97	0,41
	Kalk und Magnesia	1,37	1,88

Die Analyse der gebrannten Steine giebt für 100 Theile

	I.	II.
Kalk	67,74	42,07
Magnesia	0,61	0,74
Eisenoxyd	3,10	2,79
Thonerde	1,42	1,58
Kieselerde	3,46	3,22
Sand u. s. w.	23,67	50,02

§. 327.

C. Knauß untersuchte mehrere englische hydraulische Kalksteine vor und nach dem Brennen; diese Analysen haben um so größeres Interesse, als zugleich auch aus den hydraulischen Kalken gefertigte Würfel zur Untersuchung vorhanden waren.

		Kalkstein vor dem Brennen. I.		Kalkstein nach dem Brennen. II.	Daraus gefertigte Cämentwürfel. III.
In Salzsäure unlöslich	Quarz	6,0		6,2	8,4
	Kieselerde	10,5		0,3	3,8
	Eisenoxyd	1,2		1,3 (Eisenoxyd und Thonerde)	2,5
	Thonerde	2,5			
		20,2		7,8	14,7
In Salzsäure löslich	Kieselerde	0,7		19,4	8,1
	Eisenoxyd	11,6		9,2	6,6
	Thonerde	4,3		7,3	5,9
	kohlens. Kalk	52,4	Kalk	48,2	42,8
	„ Magnesia	7,0	Magnesia	2,7	1,9
	Kali	0,8		0,8	1,0
	Natron	0,2		0,2	0,3
	Wasser	2,8	Kohlensäure	3,4	6,9
					11,8
		100,0		100,0	100,0

		Kalkstein vor dem Brennen. IV.		Kalkstein nach dem Brennen. V.	Daraus gefertigte Cämentwürfel. VI.
In Salzsäure unlöslich	Quarz	12,3		8,3	3,1
	Kieselerde	9,0		0,5	1,2
	Eisenoxyd	1,9		1,7	0,6
	Thonerde	2,4			
		25,6		10,5	4,9
In Salzsäure löslich	Kieselerde	0,6		17,4	17,6
	Eisenoxyd	6,3		12,4	9,5
	Thonerde	1,1		4,6	6,6
	kohlens. Kalk	57,8	Kalk	46,1	36,6
	„ Magnesia	5,7	Magnesia	3,7	1,7
	Kali	0,9		0,9	1,1
	Natron	0,2		0,1	0,2
	Wasser	1,8	Kohlensäure	0,7	8,3
				3,6	13,5
		100,0		100,0	100,0
		VII.		VIII.	IX.
In Salzsäure unlöslich	Quarz	9,2		11,0	7,8
	Kieselerde	8,1		2,8	1,2
	Eisenoxyd	2,1		4,4	0,4
	Thonerde	3,8			
		23,2		18,2	9,4
In Salzsäure löslich	Kieselerde	0,5		9,1	9,2
	Eisenoxyd	2,3		7,1	6,1
	Thonerde	1,6		9,8	9,5
	kohlens. Kalk	68,7	Kalk	49,6	40,0
	„ Magnesia	2,3	Magnesia	1,6	1,6
	Kali	0,7		0,8	1,0
	Natron	0,3		0,2	0,2
	Wasser	0,4		0,9	8,6
			Kohlensäure	2,7	14,4
		100,0		100,0	100,0

I. Kalkstein aus der Grafschaft Kent; er ist gelbbraun, reichlich mit Kalkspathkrystallen besetzt und von mäßiger Härte. Derselbe lieferte den Würfel von Sheppey-Cäment Nr. III. II ist der hydraulische Kalk dieses Kalksteins.

IV. Kalkstein aus Essex von ähnlichem Aussehen wie Nr. I. Er lieferte den Harwich-Cäment Nr. V. und den daraus dargestellten Würfel VI.

VII. Kalkstein aus Yorkshire; er ist bläulich grau und härter als die beiden anderen; er lieferte den Würfel aus Whiteby-Cäment IX. Der hydraulische Kalk dieses Kalksteins ist VIII.

Aus den vorstehenden Analysen zeigt sich nun deutlich der Vorgang beim Brennen der hydraulischen Kalke. Im ungebrannten Zustande sind dieselben Gemenge von kohlensaurem Kalk mit Kieselerde oder einem Silicat, meist und wesentlich Thonsilicat, welches letztere in Salzsäure unlöslich ist und durch dieselbe nicht aufgeschlossen wird. Durch das Brennen erleidet der hydraulische Kalk dieselbe Veränderung, die ein in Säuren unlösliches Silicat erleidet, wenn dasselbe durch Erhitzen mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossen wird; der hydraulische Kalk wird durch das Brennen in Salzsäure zum großen Theile löslich und verliert seine Kohlensäure. v. Fuchs, Berthier, Vicat u. A. stellten zahlreiche Versuche an, deren Resultate übereinstimmend bewiesen, daß nur die Kieselerde im gallertartigen Zustande den Kalk in hydraulischen verwandelt und daß die in dem hydraulischen Kalk vorkommenden Gemengtheile wie Thonerde und Eisenoxyd auf das Erhärten des hydraulischen Kalkes erst dann von Einfluß sind, wenn durch starkes Erhitzen bis zum Schmelzen diese Körper sich chemisch mit der Kieselerde verbunden haben.

Im Allgemeinen läßt sich angeben, daß an einen Kalkstein, der einen guten hydraulischen Kalk liefern soll, folgende Anforderungen zu stellen sind:

1) Der Gehalt an in Salzsäure unlöslichen Bestandtheilen kann 20 — 30 Proc. des Kalksteins betragen.

2) Der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia dürfen zusammen 60 bis höchstens 70 Proc. ausmachen; die noch fehlenden 10 — 20 Proc. vertheilen sich auf die Thonerde, das Eisenoxyd und die Alkalien; bei den von Knauß untersuchten Kalksteinen betrug das Eisenoxyd im Maximum gegen 12 Proc., im Minimum 2 — 3 Proc.; die Alkalien machen ungefähr 1 Proc. aus.

3) Von dem Gehalt an aufschließbarer Kieselerde ist die Temperatur abhängig, die zum Brennen des Kalksteins nöthig ist; ein Kalkstein wird sich um so leichter brennen lassen, je mehr er aufschließbare Kieselerde, d. h. Kieselerde an Eisenoxyd und Thonerde gebunden, in Gestalt von Thon enthält.

4) Zum vollständigen Austreiben der Kohlensäure aus den Kalksteinen ist eine viel höhere und länger anhaltende Erhitzung nothwendig, als zum Aufschließen der Kieselerde in den Thonen. Das Brennen soll so weit getrieben werden, daß möglichst alle Kohlensäure ausgetrieben wird.

Der hydraulische Kalk muß gleichmäßig gebrannt sein, damit die Wasseraufnahme, eben so wie die Erhärtung unter Wasser in allen Theilen so gleichmäßig wie möglich erfolge. Das Erhärten des hydraulischen Kalkes geschieht eben so wie bei den Cämenten in Folge der Bildung eines Hydrosilicates.

Man stellt den hydraulischen Mörtel dar, indem man entweder

1) hydraulischen Kalk mit Wasser zu einem Brei macht und Sand zusetzt; oder
2) gewöhnlichen Kalkbrei aus Luftkalk mit Wasser und Cäment (siehe §. 331) mengt.

Beim Löschen des hydraulischen Kalkes wird das Wasser absorbirt, ohne daß bedeutende Wärmeentwickelung und Volumenvergrößerung stattfindet. Die Verwendung des hydraulischen Mörtels geschieht auf dieselbe Weise wie die des Luftmörtels, nur muß der Kalkbrei frisch bereitet angewendet, die Steinflächen aber gehörig benetzt und das Mauerwerk feucht erhalten werden. Je fester und dichter der Mörtel beim Vermauern angedrückt wird, desto fester wird beim nachherigen Erhärten seine Consistenz; wird er dagegen nur locker aufgetragen, so wird durch Eindringen des Wassers der Zusammenhang geschwächt, so daß auch beim nachfolgenden Erhärten nur eine weniger dichte Masse entsteht.

§. 331.

Die Cämente.

Aus dem Vorstehenden folgt, daß man, indem dem gewöhnlichen Kalk durch geeigneten Zusatz Kieselsäure zugeführt wird, hydraulischen Mörtel künstlich erzeugen kann. Solche Zusätze oder Zuschläge nennt man Cämente oder Cemente. Doch nicht immer wird das Wort Cäment in dieser Bedeutung aufgefaßt, nicht immer versteht man darunter den Zuschlag oder das Material, welches Luftmörtel in Wassermörtel überführt, sehr häufig wird mit diesem Worte auch der hydraulische Mörtel selbst bezeichnet.

In Bezug auf ihren Ursprung lassen sich die Cämente eintheilen 1) in natürliche Cämente, welche, ohne daß sie gebrannt zu werden brauchen, in dem Zustande, wie sie sich finden, zur Herstellung von Wassermörtel gebraucht werden können, und 2) in künstliche Cämente, welche vorher durch Brennen aufgeschlossen werden müssen und dadurch erst in Cämente übergehen. Die natürlichen Cämente sind durch vulkanische Processe aufgeschlossen worden; zu ihnen gehören der Duckstein oder Traß, die Puzzolane und das Santorin.

Der Traß oder Duckstein ist eine Art Trachyttuff, welcher in bedeutenden Mengen im Brohl- und Nettethal, unfern Andernach, angetroffen wird. Im Brohlthale findet er sich an den Abhängen des Thonschiefergebirges an verschiedenen Stellen bis zu Höhen von 150 Fuß über der Thalsohle angelagert. Man nimmt an, daß der Traß entweder als eine schlammige Masse in das Brohlthal gedrungen, oder daß er dahin durch die Luft als vulkanische Asche, wie man sie jetzt noch an mehreren dem Brohlthale zugekehrten Ab-

hängen, z. B. zwischen dem Laacher See und Wasserach findet, geführt worden sei. Der Traß ist wesentlich nichts anderes als zertrümmerter und zerriebener Bimsstein, welchen die vielen vulkanischen Kegelberge der Rheinufer lieferten. Er enthält sehr oft Bimssteinfragmente, manchmal in großer Zahl, eingeschlossen. Schon seit dem dritten Jahrhundert verwendet man den Traß zur Herstellung von hydraulischem Mörtel und bearbeitet daraus Quadern, die in den Mauern alter Festungen, Kirchen, Schlösser und Thürme jetzt noch zu sehen sind. Die Zusammensetzung des Traß aus dem Brohlthale ist folgende:

	In Salzsäure lösliche	unlösliche Bestandtheile.
Kieselerde	11,50	37,44
Kalk	3,16	2,25
Magnesia	2,15	0,27
Kali	0,29	0,08
Natron	2,44	1,12
Thonerde	17,70	1,25
Eisenoxyd	11,17	0,57
Wasser	7,65	—
	56,86	42,98

Schafhäutl analysirte den Traß, welcher im Riese bei Nördlingen in Bayern und zwar mit granitischen Bildungen vorkommt. Dieser Traß ist verschieden von dem Traß des Brohlthales, von der Puzzolane und den vulkanischen Tuffen überhaupt und hat die größte Aehnlichkeit mit einem Tuffsteingebilde. Er besteht in 100 Theilen aus

14,96 Th. in Salzsäure löslichen Bestandtheilen (A)
83,04 Th. darin unlöslichen „ (B)

	Analyse von A.	B.
Kieselerde	47,54	68,23
Thonerde	14,58	10,15
Eisenoxyd	12,37	3,82
Kalk	2,00	2,41
Magnesia	7,08	7,98
Kali und Natron	5,34	0,34
Wasser	11,09	7,07
	100,00	100,00

Schafhäutl hält diesen Traß für eine wässerige Bildung, für eine Mischung von Opal und Feldspath, und glaubt, daß er als heißer wasserhaltiger Brei aufgestiegen sei, daß man es also mit keiner Tuffbildung zu thun habe.

Der rohe Duckstein (pierre de tuff) aus dem Brohlthale erscheint als

eine schmutzig gelbgraue, poröse, zum Theil leicht zerreibliche Masse, welche erst nach dem Pochen und Mahlen den Namen Traß (traas, tarras) führt. Die beste Traßart von ziemlich gleichem Korn wird beim Dorfe Weibern gebrochen und trägt nach diesem den Namen Weiberstein.

Die Puzzuolane (Puzzolanerde) ist ein dem Traß verwandter Körper, welcher bei Puzzuoli bei Neapel, dem Puteoli der Alten, vorkommt; sie findet sich ferner in Hügeln von ziemlicher Ausdehnung an der südwestlichen Seite der Apenninenkette, in der Gegend von Rom bis gegen die pontinischen Sümpfe und Viterbo. Sie bildet eine lockere, graue oder gelblichbraune, matte Masse, von theils feinkörnigem, theils erdigem Bruche. Nach Berthier besteht die Puzzuolane in 100 Th. aus

Kieselerde	44,5
Thonerde	15
Kalk	8,8
Magnesia	4,7
Eisenoxyd	12
Kali	1,4
Natron	4,1
Wasser	0,2

Bei dem Bau des Leuchtthurmes von Eddystone wurden gleiche Theile gepulverter Puzzuolane und zu Pulver gelöschten Kalkes verwendet.

Das Santorin ist ein von den griechischen Inseln Santorin (auch St. Erini, nach der Schutzpatronin des Eilandes, der heiligen Irene), Therasia und Aspronisi stammendes, an der Küste von Dalmatien häufig zu Wasserbauten angewendetes natürliches Cäment, welches mit dem Traß den vulkanischen Ursprung und das äußere Ansehen gemein hat, von demselben sich aber durch seine weit geringere Aufschließbarkeit in Säuren und dadurch unterscheidet, daß es seine unter Wasser gewonnene Härte wieder verliert. Elsner fand in 100 Theilen Santorin

Kieselerde	68,50
Thonerde	13,31
Kalk	2,36
Eisenoxyd	5,50
Kali und Natron	7,84

Theil erhielt bei der Analyse folgende Resultate:

	In Salzsäure lösliche Bestandtheile	In Salzsäure unlösliche Bestandtheile
Kieselsäure	—	64,34
Kalk	3,62	—
Magnesia	Spuren	2,77

Kali	—	4,83
Natron	—	6,05
Thonerde	5,83	5,05
Eisenoxyd	4,83	1,61
Wasser	1,50	—
	15,78	15,78

§. 332.

Künstliche Cämente. Das seltene Vorkommen und der hohe Preis der natürlichen Cämente gab die Veranlassung, daß man an ihre Stelle ein wohlfeileres Material zu setzen suchte. Es wurden vielfache Versuche in dieser Richtung angestellt, die aber zu keinem genügenden Resultate führten. Die ersten praktischen und zugleich wissenschaftlichen Untersuchungen rühren von Smeaton her, veranlaßt durch den projectirten Bau des Eddystone-Leuchtthurms auf einer Klippe im Kanal, 14 Meilen von Plymouth entfernt. Smeaton hatte gehört, daß der Kalk von Aberthaw in der Grafschaft Glamorgan einen Mörtel gebe, der im Wasser erhärte, und fand sich dadurch veranlaßt, diesen Kalkstein und vergleichungsweise andere Kalksteine zu untersuchen, zu welchem Behufe Stücke davon in Salpetersäure aufgelöst wurden. Hierbei ergab sich, daß Kalksorten, die sich vollkommen lösten wie Kreide und Marmor, untauglich, solche dagegen, die einen unlöslichen Rückstand hinterließen, wie der Kalkstein von Aberthaw, sich tauglich zur Bereitung des Wassermörtels erwiesen. Jenen unlöslichen Rückstand fand er aus Kieselsand und Thon bestehend, und so sah er denn diese beiden Stoffe als diejenigen an, welche den Mörtel geschickt machen, unter Wasser zu erhärten. Dies war die erste wissenschaftliche Errungenschaft tausendjährigen Irrthümern gegenüber, eine Thatsache von großer Wichtigkeit und die Basis aller späteren Untersuchungen. Weiter wurde in Bezug auf Wassermörtel nichts gethan, bis James Parker von Northfleet in der Grafschaft Kent durch Brennen der nierenförmigen Massen, die sich in der über der Kreide liegenden Thonschicht (*London clay*) an den Ufern der Themse, auf den Inseln Sheppey, Thanet, Wight u. s. w. finden, ein Cäment darstellte, auf dessen Bereitung am 28. Juni 1796 Parker, Wyatt u. Co. ein Patent für England erhielten und dadurch eine Cämentfabrik gründeten, welche bis auf den heutigen Tag blüht. Der so dargestellte Cäment führt den Namen englischer oder römischer Cäment (auch Roman-Cäment, Patent-Cäment, *roman cement*, ciment romain). Die Thonnieren (ehedem Septaria, Ludus Helmontii, Dès de Van Helmont genannt) werden in einem gewöhnlichen Ofen, wie man sich deren zum Kalkbrennen überhaupt bedient, bei einer Temperatur gebrannt, welche fast hinreicht, sie zu verglasen, und dann auf einer

Mühle fein gepulvert. Das Pulver wird nach dem Beuteln in Fässer verpackt. Er läßt sich ohne weiteren Zusatz als hydraulischer Mörtel verwenden und erhärtet in 15—20 Minuten. Das rasche Erhärten des hydraulischen Mörtels und seine große Festigkeit nach diesem raschen Erhärten, welche die des gewöhnlichen Mörtels wenigstens fünfmal übertrifft, machen ihn zu einem höchst werthvollen Baumaterial, das den gewöhnlichen Mörtel rasch verdrängen würde, wenn nicht die Kostbarkeit des hydraulischen Mörtels die Ursache wäre, daß man ihn nur da anwenden kann, wo gewöhnlicher Mörtel nicht ausreicht. Die Vorderseite fast eines jeden Hauses in London ist mit einer Schicht eines Gemenges von Roman-Cäment mit 60 Proc. feinem Quarzsand überkleidet. Das beste Beispiel von der Vortrefflichkeit dieses Materials giebt der von Brunel ausgeführte Themsetunnel, welcher ohne hydraulischen Kalk gar nicht ausführbar gewesen wäre.

Im Jahre X der französischen Republik hat der Ingenieur Lesage das Vorkommen derselben Art von Thonnieren bei Boulogne nachgewiesen. Die Analyse zeigte die vollkommene Identität.

	Englische Nieren nach Berthier	Nieren von Boulogne nach Drapier
Kohlensaurer Kalk	65,8	61,6
„ Magnesia	0,5	—
„ Eisenoxydul	6,0	6,0
„ Manganoxydul	1,6	—
Kieselerde	18,0	15,0
Thonerde	6,6	4,8
Eisenoxyd	—	3,0
Wasser	1,2	6,6

Das später von Schafhäutl (vgl. Seite 503) darin nachgewiesene Kali ist von den vorstehenden Analytikern übersehen worden.

Aehnliche Kalksteinnieren (Cämentsteine) finden sich auch in Deutschland nicht selten, so z. B. bei Altdorf bei Nürnberg, bei Culmbach in Oberfranken, bei Neustadt-Eberswalde, im Thone am Abhange bei Arkona auf der Insel Rügen.

A. Faißt fand bei der Analyse von englischem (a) und hamburger (b) Roman-Cäment

	(a)	(b)
Thon	9,97	9,03
Eisenoxyd	13,41	} 22,03
Thonerde	7,46	
Kalk	40,41	41,81
Magnesia	2,38	0,78
Kali	0,36	0,37
Kieselerde	13,66	19,21

§. 333.

Der Portland-Cäment wurde zuerst 1824 von Joseph Aspdin in Leeds dargestellt. Nach dem ihm für England ertheilten Patent bereitet er den Cäment auf folgende Weise: Er nimmt eine große Menge Kalkstein, wie er in Leeds zum Wegmachen angewendet wird, pulverisirt ihn entweder durch Maschinen, oder nimmt den Staub oder Koth von den mit diesem Material reparirten Straßen, trocknet die Masse und brennt sie in einem Kalkofen. Hierauf nimmt er eine gleiche Gewichtsmenge Thon und knetet denselben mit dem gebrannten Kalk und Wasser zusammen, bis eine plastische Masse entsteht, die man trocknet, nach dem Trocknen in Stücke bricht und in einem Kalkofen brennt, bis alle Kohlensäure entwichen ist. Dann wird die Masse in ein feines Pulver verwandelt und ist zum Gebrauch fertig. Dieser Cäment wird nicht sehr schnell hart, aber er erlangt zuletzt eine außerordentliche Festigkeit. Er kommt im Handel vor als graues, ins Grünliche gehendes, sandig anzufühlendes Pulver. Weil er in Farbe dem berühmten, in England so häufig zu Bauten verwendeten Portlandstein sehr ähnlich ist, gab ihm der Erfinder den Namen Portland-Cäment.

Der eigentliche Gründer der in England so schwunghaft betriebenen Fabrikation jenes künstlichen Cämentes, der unter dem Namen Portland-Cäment versendet wird, ist der General Pasley, welcher den Cäment durch Brennen eines Gemisches von Flußthon (aus dem Medway-Flusse), welcher durch das zu Fluthzeiten eintretende Meerwasser salzhaltig ist, mit Kalkstein oder Kreide zu bereiten lehrte[1]). Gegenwärtig stellt man auf ähnliche Weise aus dem Schlamme, der sich an den Mündungen großer Ströme absetzt und dort zu Deltabildungen Veranlassung giebt, ein dem Portland-Cäment ganz gleiches Material her.

Nach dem Verfahren der Portland-Cämentbereitung von White (1855) wird der Kalk für sich allein im trocknen Zustande gepulvert und dann mit dem Thone in eine Thonschneidemaschine gebracht, um beide Materialien mit einander zu mischen; zugleich mischt man aber auch eine Quantität Brennmaterial bei, vorzugsweise gesiebtes Kohlenklein, worauf das nachfolgende Brennen gleichmäßiger bewerkstelligt wird, als wenn man die Stücke des getrockneten Gemenges von Kalkstein und Thon in Lagen, welche mit Lagen von Brennmaterial abwechseln, in den Ofen schichtet. Durch das Mengen

---

[1]) Der Thon des Medwayflusses ist wahrscheinlich wegen seines Natrongehaltes zur Portland-Cämentfabrikation der geeignetste. Pettenkofer macht mit Recht darauf aufmerksam, daß man vielleicht mit großem Vortheil manche Mergel in gute Cämente verwandeln könne, wenn man sie mit Kochsalzlösung getränkt brenne.

des trocknen Kalksteins mit dem Thone wird auch an Zeit gewonnen, weil das Gemenge weit schneller trocknet. Um das Brennen zu befördern, formt man massive oder hohle Ziegel, die, um das Aneinanderhaften zu verhindern, mit Kokspulver überstreut werden. White setzt zu dem Gemenge von Thon und Kalk bis zu 33 Proc. Koksklein, wobei er nur sehr wenig Brennmaterial zwischen diese Ziegel beim Brennen zu bringen braucht. Man wendet am zweckmäßigsten einen Ofen mit ununterbrochenem Gange an.

Nach Winkler verfährt man bei der Darstellung von Portland-Cäment auf folgende Weise: Man mengt Kalk, Alkalien und Thon in solchen Verhältnissen, daß auf 3 — 4 Aequiv. Base (Kalk und Alkalien) 1 Aequiv. Säure (Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd) kommt. Mengt man diese Substanzen als trockne Pulver, so setzt man Wasser hinzu; mengt man sie dagegen in dünner Breiform, so dampft man sie so weit ab, daß sie eine plastische Masse darstellen, aus welcher man runde Ballen von 2 — 3 Zoll Durchmesser formt, die nach dem Trocknen zwischen Holzkohlen oder Koks gebrannt werden. Die Beobachtung der gehörigen Temperatur ist nothwendig; bei zu hoher Temperatur wird häufig eine an der Luft zu Pulver zerfallende Schlacke erhalten, welche unter Wasser nicht erhärtet; bei zu niedriger Temperatur behält der Cäment seinen Aetzkalk und löscht sich unter Erhitzen, wenn er mit Wasser zusammengebracht wird. Normal gebrannter Portland-Cäment erscheint unter dem Mikroskop als poröse Masse, aber vollständig geschmolzen und ungefähr vom Ansehen des Bimssteins. Er ist in der Regel von grüner Farbe und zerfällt beim Pulverisiren in lauter Blättchen. Die zum Brennen von Portland-Cäment erforderliche Temperatur ist wenigstens helle Rothglühhitze, in den meisten Fällen Weißgluth. Sie muß um so höher sein, je mehr Kalk und je weniger Eisenoxyd und Alkalien vorhanden sind. Es müssen daher mit jeder Mischung mehrere Versuche angestellt werden, um diejenige Temperatur zu finden, bei welcher eine geschmolzene poröse Masse sich bildet. Winkler hat nach dieser Methode den ächten Portland-Cämenten vollständig gleiche Mörtel aus solchen Thonen dargestellt, welche nur 6 — 8 Proc. Eisenoxyd und zwischen 20 — 30 Proc. Thonerde enthielten. Besonders geeignet sind solche Thone, die noch Feldspathe und Glimmertrümmer enthalten. Die Alkalien setzt man am besten in Gestalt von Feldspath, Glimmer, quarzfreiem Granit und Gneiß zu. In Wasser lösliche Alkalisalze wittern beim Trocknen der Ballen auf der Oberfläche aus. Der Kalk wird als Kalkhydrat oder als Kreide zugesetzt.

A. Hopfgarten fand (1849) bei der Analyse von englischem Portland-Cäment

Kalk	54,11
Magnesia	0,75
Kali	1,10
Natron	1,66
Thonerde	7,75
Eisenoxyd	5,30
Kieselerde	22,23
Kohlensäure	2,15
Phosphorsäure	0,75
Wasser	1,00
	100,00

Sein spec. Gew. = 3,05; unter dem Mikroskope erscheinen die Theilchen des Portland-Cämentes als Blättchen.

Adler erhielt (1851) bei der Analyse von Portland-Cäment unbekannten Ursprungs (a), Faißt (1852) von englischem Cäment (b), Winkler (1856) von käuflichem Portland-Cäment folgende Resultate:

	(a)	(b)	(c)
Kalk	48,16	60,43	62,23
Eisenoxyd	12,00	6,69	1,92
Thonerde	3,12	6,42	4,00
Kieselerde	27,00	22,21	22,22
Kohlensäure / Wasser und Verlust	7,66	Kali 0,73	3,2
		Thon 3,18	—
Schwefelsäure	2,06		
	100,00	99,65	93,57

C. Knauß fand (1855) im Portland-Cäment (1) und in einem daraus dargestellten Würfel (2):

		1.	2.
In Salzsäure unlöslich	Quarz	8,1	9,8
	Kieselerde	0,5	0,5
	Eisenoxyd und Thonerde	0,8	0,3
		9,4	10,6
In Salzsäure löslich	Kieselerde	15,9	8,0
	Eisenoxyd	4,5	2,6
	Thonerde	6,5	3,3
	Kalk	57,0	51,6
	Magnesia	2,5	1,8
	Kali	1,0	0,8
	Natron	0,2	0,1
	Wasser	0,4	3,2
	Kohlensäure	2,6	18,0
		100,0	100,0

Sehr ähnlich dem Portland-Cäment ist der in Frankreich von St.

Leger dargestellte, durch Brennen eines Gemenges von 4 Th. Kreide und 1 Th. Thon erhaltene künstliche Cäment, welcher nach Berthier vor (I) und nach (II) dem Brennen besteht aus

	I.		II.
kohlensaurem Kalk	84	Kalk	74,6
Kieselerde	10	Thon	23,8
Thonerde	5	Eisenoxyd	1,6
Eisenoxyd	1		
	100		100

An diesen Cäment schließen sich die Zuschläge an, die man durch Brennen des Mergels erhält. In den unerschöpflichen Mergelmassen, die sich im bayerischen Vorgebirge vom Bodensee an bis an die österreichische Grenze finden und die gegen 25 Proc. Thon enthalten, ist ein Material geboten, welches nach dem Brennen unter Wasser einen schnell erhärtenden Cäment giebt.

Der englische Portland-Cäment fängt, mit Wasser zu einem Brei angerührt, schon nach einigen Minuten an, zu erstarren, nach einigen Tagen besitzt er schon eine ziemliche Härte, die nach einigen Monaten einen solchen Grad erreicht, daß er beim Anschlagen mit einem harten Körper wie gebrannter Thon klingt. Er läßt sich gleich dem Gyps ohne Sandzusatz in Formen gießen und eignet sich daher besonders zur Herstellung architektonischer Verzierungen und mit Sand gemengt zur Fabrikation von künstlichen Steinen. In neuerer Zeit hat Grüneberg die Herstellung von Krystallisirgefäßen aus Portland-Cäment vorgeschlagen.

§. 334.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß die Fabrikation von künstlichem Cäment in jeder Gegend möglich ist. In der That fabricirt man jetzt auch in den meisten Gegenden Deutschlands Cäment, welcher allen Anforderungen entspricht, ohne daß es dabei nothwendig wäre, die Materialien aus großen Entfernungen herbeizuschaffen. So wurde z. B. der hydraulische Kalk für die Göltzschthalüberbrückung auf der sächsisch-bayerischen Staatseisenbahn durch Mengen gleicher Theile von Ziegelmehl, Sand und Kalkmehl erhalten; das Gemenge wurde kurz vor der Verwendung mit Wasser angemacht und als möglichst dicker Brei verarbeitet. Zur Darstellung von hydraulischem Mörtel benutzt man die Aschen von Steinkohlen, Braunkohlen und Torf, die bei der Alaunfabrikation aus Alaunschiefer und Alaunerde zurückbleibende Masse, manche Hohofenschlacken, gebranntes Töpfergeschirr, Porzellankapselscherben u. s. w. Obgleich im Allgemeinen die Principien bekannt sind, nach welchen hydraulische Mörtel angefertigt werden müssen, so mißlingen dennoch immer sehr viele Versuche. Das Mißlingen liegt meist in dem unrichtigen Hitzegrad

beim Brennen, in der versäumten Innigkeit der Mischung, hauptsächlich aber in der Unkenntniß der chemischen Zusammensetzung der zu mischenden Substanzen. So ist, um ein Beispiel anzuführen, nicht jeder Mergel zur Herstellung eines guten hydraulischen Mörtels geeignet. Bedingungen der Anwendbarkeit sind 1) das richtige Verhältniß des eingemengten Thons, am vortheilhaftesten 25 Proc.; 2) dieser Thon muß die erforderliche Beschaffenheit haben, er muß reich an Kieselerde und dabei höchst fein zertheilt sein; er muß ferner mit dem kohlensauren Kalk in innigem Gemenge sich befinden. Diese drei Bedingungen finden sich nur sehr selten mit einander vereinigt.

Als Anhang zu den Cämenten sei das Concrete (künstlicher Stein) der Engländer erwähnt, worunter man einen dem Wasser gut widerstehenden Mörtel versteht, der indessen nie die Festigkeit des mit Sand gemischten Cämentes erreicht. Es besteht aus einem Gemenge von gewöhnlichem Mörtel mit Steinen, Grus, das man in verlorenen Formen oder Verschalungen aus Holz (unsere Gußmauern) oder in bleibenden, aus Ziegel- oder Quadermauern (unsere Futtermauern) bestehend, erstarren läßt. Man verwendet zu dem Concrete gewöhnlich mageren, thonhaltigen Kalk, den man mit 2—3 Volumen gröberem und feinerem Sand mengt. Nach Pasley erhält man aber ein besseres Product, wenn 1 Kubikfuß frisch gebrannter Kalk, in Stücken nicht größer als eine Faust (etwa 35 Pfd.) gemahlen mit $3^1/_2$ Kubikfuß scharfem Flußsand und ungefähr $1^1/_2$ Kubikfuß Wasser schnell gemischt und eingestampft wird. Die Maurer benutzen jedoch nicht die erstere Vorschrift, weil das trockene Gemisch sich besser mit Wasser mischt und zähe und langsamer im Erhärten ist. Der Mörtel erhärtet in wenigen Stunden hinlänglich, um, wenn auch die schwersten Mauern auf einer Grundlage von Concrete aufgeführt werden sollen, sogleich damit beginnen zu können. Auf 4—6 Fuß dicken Schichten von Concrete sind auf sumpfigem Grunde die Fundamente großer Bauwerke in London nach dem Vorgange von Smirke gebaut worden, welcher auf die Anwendung des ungelöschten Kalkes zur Darstellung des Concrete geleitet wurde.

§. 335.

Das Festwerden und Erhärten des hydraulischen Mörtels ist in neuerer Zeit oft zum Gegenstande wichtiger und ausführlicher Untersuchungen gemacht worden. Beim Festwerden lassen sich, und das ist für die Praxis von Wichtigkeit, zwei verschiedene Vorgänge unterscheiden: zunächst das bloße Erstarren, wobei die angemachte Masse aufhört, flüssig zu sein, aber noch sehr leicht vom Nagel geritzt wird; dann, was viel länger dauert, das Hartwerden selbst, d. h. die durch andauernde Vermittelung

des Wassers vor sich gehende Versteinerung. Nimmt man im Anfang zu große Mengen von Wasser, so bleiben die Theilchen auseinandergeschwemmt, läßt man die Masse zu früh trocknen, so fehlt der zum Versteinern nothwendige Vermittler. In beiden Fällen tritt weder nöthige Bindung noch Härte ein. Daraus folgen mehrere für die Praxis wichtige Regeln. Man soll zuerst das hydraulische Material mit nur so viel Wasser rasch anmachen, als zum Gießen, Auftragen u. s. w. erforderlich ist und die Masse vor Frost und Austrocknen geschützt, ruhig sich selbst überlassen, bis sie erstarrt ist und Zusammenhang gewonnen hat. Jetzt ist der Augenblick gekommen, wo die Masse zur Erhärtung die dauernde Vermittelung von viel Wasser bedarf, man versenkt sie daher in Wasser oder begießt sie reichlich damit, bis der höchste Härtegrad eingetreten.

Der beim Erhärten des hydraulischen Mörtels stattfindende chemische Vorgang ist früher von Berthier, Kuhlmann und Vicat, und in neuerer Zeit besonders von v. Fuchs und von A. Winkler studirt worden. Letzterer theilt die hydraulischen Mörtel nach den chemischen Vorgängen beim Erhärten unter Wasser und den verschiedenen Verbindungen, die in den noch nicht erhärteten Mörteln enthalten sind, in zwei Klassen.

Die erste Klasse, die er als Roman-Cämente bezeichnet, umfaßt die Gemenge von Aetzkalk mit den Zuschlägen (den eigentlichen Cämenten): Puzzuolane, Traß, Santorin, Ziegelmehl und solche hydraulische Mörtel, welche man durch Brennen von hydraulischem Kalk und Mergel erhält. Alle diese Cämente enthalten in frischem Zustande Aetzkalk.

Die zweite Klasse bilden die Portland-Cämente, welche in frischem Zustande keinen Aetzkalk enthalten.

§. 336.

Die Erklärung des chemischen Vorganges beim Erhärten eines Roman-Cämentes (im Sinne Winkler's) rührt von v. Fuchs her, welcher zuerst nachgewiesen hat, daß es die Verbindung von Kalk mit Kieselsäure ist, welcher ein hydraulischer Mörtel seine charakteristischen Eigenschaften verdankt. Er hat nachgewiesen, daß aus allen hydraulischen Mörteln durch Säuren Kieselerde im gallertartigen Zustande ausgeschieden wird. Dasselbe findet bei den chemischen Verbindungen von Kieselsäure und Kalk statt. Silicate, welche für sich nicht mit Salzsäure Kieselgallerte abscheiden, erlangen diese Eigenschaft, wenn sie längere Zeit der Einwirkung von Kalk unter Wasser ausgesetzt sind. Fein gepulverter Feldspath wird durch Salzsäure nicht zersetzt, läßt man ihn aber zehn Monate lang der Einwirkung des Kalkes unter Wasser ausgesetzt, so nimmt er die Consistenz des Gypses an und bildet mit

Säuren eine Gallerte. Bei der Einwirkung von Kalk auf Feldspath wird Kali abgegeben, ein Verhalten, welches von Meyer (vergl. Bd. II. p. 19) zur Darstellung von Potasche aus feldspathartigen Mineralien benutzt wurde. Die Ursache des Hartwerdens eines Gemenges von Feldspath und Kalk ist demnach in der Bildung von kieselsaurem Kalk zu suchen.

Die Eigenschaft der Kieselerde, unter Mitwirkung des Wassers mit dem Kalk eine steinartige Verbindung einzugehen, ist von der Cohärenz der Kieselerde abhängig. Gefällte und geglühte Kieselerde, wie sie bei der Analyse von Silicaten, oder durch Zersetzen von Wasserglaslösung mit Salmiak oder mit Säuren erhalten wird, ist sehr verschieden von der des reinen Quarzes oder Bergkrystalls, wenn dieser auch durch Reiben und Schlämmen in das feinste Pulver verwandelt worden ist. Auf dieses Pulver wirkt der Kalk nicht ein, während er sich mit jener Kieselerde unter Wasser zu einem sehr consistenten Product verbindet, welches mit Säuren eine dicke Gallerte bildet. Man erhält dieses Product, wenn man 1 Th. Kalk und 2 Th. Kieselerde gut mengt und die Masse mehrere Wochen lang unter Wasser liegen läßt. Opal verhält sich verschieden von dem Quarz; er zieht zwar mit Kalk langsamer unter Wasser an, giebt aber zuletzt ein merklich consistenteres Product als die chemisch präparirte Kieselerde. Die Verbindungsfähigkeit der Kieselerde mit dem Kalke wird erhöht, je mehr die Cohärenz der Kieselerde erniedrigt wird; wird z. B. Feldspath geschmolzen, so bindet er weit schneller und stärker mit Kalk und kann zu den Cämenten mittlerer Qualität gerechnet werden. Ebenso wie der geschmolzene Feldspath verhält sich der Pechstein und der Bimsstein. Da der Quarz blos seiner Cohärenz wegen auf nassem Wege dem Kalk widersteht, so kann man ihn mit Kalk unter Wasser verbinden, wenn man ihn zuerst durch Aufschließen mit Kalk in ein saures Kalksilicat verwandelt und dann mit Kalk vermischt der Einwirkung des Wassers aussetzt. v. Fuchs verwendete dazu ein Gemenge von 3 Th. Quarzpulver und 1 Th. Kalk und erhitzte dasselbe, bis die Theile anfingen zusammenzusintern und sich zu verglasen. Die Masse wurde wieder fein zerrieben und mit Kalk im Verhältniß von 6 : 1 gemengt und unter Wasser gebracht. Nach Verlauf von fünf Monaten war sie so hart geworden, daß sie fast dem Marmor gleichkam; sie war sehr weiß, compact und blieb an der Luft unverändert und würde sich dieser Eigenschaften wegen zur Verfertigung von Kunst- und Decorationsgegenständen eignen. Obgleich man dem Quarz vielleicht etwas mehr Kalk zusetzen könnte, so darf doch ein gewisses Maß nicht überschritten werden, weil die Kieselerde, wenn sie von der nassen Cämentation zu viel Kalk aufgenommen hat, dann mit diesem in Wasser nicht mehr gut bindet. Der Wollastonit (Tafelspath) $3CaO, 2SiO_3$, aus 52 Th. Kieselerde und

48 Th. Kalk bestehend, den die Kieselerde im aufgeschlossenen Zustande enthält, bindet mit Kalk auf nassem Wege gar nicht, selbst wenn er vorher gebrannt wurde. Die Kieselerde scheint demnach auf nassem Wege nicht mehr Kalk aufnehmen zu können, als im Wollastonit damit verbunden ist. Etwas Anderes ist es, wenn ein Theil des Kalkes durch Thonerde ersetzt ist; es kann dann selbst verhältnißmäßig weniger Kieselerde vorhanden sein, ohne daß der Körper aufhört als Cäment zu dienen. v. Fuchs führt als Beleg hierzu den Prehnit $SiO_3, 2\,CaO + Al_2O_3, SiO + HO$ an, welcher in 100 Th. aus

Kieselerde	44
Kalk	27,2
Thonerde	24,5
Wasser	4,3

besteht und durch Säuren nicht zersetzt wird. Nach dem Glühen oder Schmelzen löst er sich vollkommen in Salzsäure und bildet eine Gallerte. Mit Kalk erhärtet er dann stark im Wasser; vor dem Glühen dagegen ist der Kalk fast ohne alle Einwirkung auf ihn. v. Fuchs geht hierbei allerdings von der Ansicht aus, daß auch in dem geglühten Prehnit die Thonerde noch als Basis enthalten sei. Nehmen wir aber mit Winkler an, daß die Thonerde darin einen elektro-negativen Bestandtheil bilde, und so erhalten wir die Formel:

$$\left.\begin{matrix} Al_2O_3 \\ 2\,SiO_3 \end{matrix}\right\} 2\,CaO$$

welche einem sauren Silicat entspricht und die Eigenschaft des geglühten Prehnits, sich unter Wasser mit mehr Kalk zu verbinden, vollständig erklärt [1]). Rivot und Chatoney sind gleicher Ansicht; nach ihnen verbindet sich beim Brennen von hydraulischem Kalke ein Theil des Kalkes mit der Kieselerde zu Kalksilicat, ein anderer Theil mit der Thonerde zu Kalkaluminat.

Weder Eisenoxydul noch Eisenoxyd wirken auf nassem Wege chemisch auf die Kieselerde oder den Kalk ein; auf trockenem Wege verbindet sich aber damit die Kieselerde und wird dadurch so aufgeschlossen, daß sie mit Salzsäure Gallerte bildet; in diesem Zustande findet sie sich in manchen Eisenschlacken, so auch in dem Lievrit $2\,Fe_2O_3, SiO_3 + \left\{\begin{matrix} 2\,FeO \\ CaO \end{matrix}\right\}, SiO_3$, in dem edlen Granat (Almandin) $3\,FeO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$ bewirken Eisenoxyd und Thonerde, daß er nach dem Schmelzen mit Salzsäure gelatinirt; nach dem Glühen erhärtet der Granat gut mit Kalk, wobei, wie

[1]) Villeneuve hat neuerdings (Compt. rend. 1850, XXXI. p. 55) die Ansicht ausgesprochen, daß die hydraulischen Eigenschaften nicht allein der Kieselerde zuzuschreiben seien, sondern überhaupt allen elektro-negativen Körpern, welche mit dem Kalk unlösliche Verbindungen eingehen, besonders aber der Kohlensäure.

v. Fuchs annimmt, der Kalk das mit der Kieselsäure verbundene Eisenoxyd ersetzt. Eine derartige Substitution soll aber nicht mehr erfolgen können, wenn der Gehalt des Eisenoxyduls und Eisenoxydes so hoch steigt wie im Lievrit, welcher aus

Kieselerde	32,2
Eisenoxyd und Eisenoxydul	56,5
Kalk	11,3

besteht und auch, nachdem er geschmolzen wurde, keinen guten Cäment giebt. Winkler sucht das Verhalten dieser Mineralien durch die Annahme zu erklären, es seien nach dem Glühen Eisenoxyd und Thonerde als elektro-negative Bestandtheile vorhanden, nach welcher Annahme man folgende Formeln erhält:

Granat. Lievrit.

$$\left\{\begin{matrix} 2\,SiO_3 \\ Al_2\,O_3 \end{matrix}\right\}, 3\,FeO = RO_3, MO. \left\{\begin{matrix} 4\,SiO_3 \\ 2\,Fe_2\,O_3 \end{matrix}\right\}, \left\{\begin{matrix} 6\,FeO \\ 3\,CaO \end{matrix}\right\} = 2\,RO_3, 3\,MO.$$

Nach vorstehender Formel ist der Granat ein neutrales Silicat, welches unter Wasser noch so viel Kalk aufnehmen kann, daß das Silicat dadurch in ein anderthalb-basisches übergeht; der Lievrit ist dagegen schon anderthalb-basisches Silicat und ist daher nicht im Stande, noch mehr Wasser aufzunehmen.

Die Magnesia vermag ebenso wie der Kalk mit Silicaten unter Wasser erhärtende Producte zu bilden. Magnesiasilicate wie Diopsid, Tremolit, Talk und Speckstein erhalten mit Kalk unter Wasser nicht den geringsten Zusammenhang, weder vor noch nach dem Glühen; dagegen erhärten die Silicate und die Thone mit magnesiahaltigem Kalkstein (Dolomit) kräftiger als mit reinem Kalk. Auch auf das Glas und den ungebrannten Feldspath wirkt der gebrannte Dolomit viel stärker ein als der Kalk. Hydraulische Mörtel, welche an der Stelle des Kalkes Magnesia enthalten, vermögen besser als die Kalkverbindungen der Wirkung des Meerwassers zu widerstehen. Vicat schlug daher vor, zur Herstellung von hydraulischem Mörtel, welcher der Einwirkung des Meerwassers ausgesetzt sei, Doppelsilicate von Thonerde und Magnesia darzustellen, zu welchen weit weniger Magnesia nothwendig sei, als sonst Kalk in Anwendung komme. Bei vielfachen Untersuchungen ergab sich, daß der durch das Meerwasser veränderte Cäment aus einer chemischen Verbindung von Kieselerde, Thonerde und Wasser und einem dem Dolomit ähnlichen Doppelsalze bestehe. Das Verhalten der Magnesia zu andern Körpern in hydraulischer Beziehung ist noch nicht genügend untersucht, die große Verwandtschaft der Magnesia zu der Thonerde und die große Härte des Magnesiaaluminates (Spinelles) sind Umstände, die hierbei nicht

außer Acht zu lassen sind. Es ist höchst wahrscheinlich, daß der Grund der Erhärtung gewisser magnesia- und eisenoxydreicher hydraulischer Mörtel in der Bildung von spinellartigen Verbindungen (eigentlicher Spinell, $Al_2 O_3$ MgO, Chlorospinell, $Al_2 O_3$, $Fe_2 O_3$, MgO, Pleonast, $Al_2 O_3$, MgO, FeO, Zeilanit, $Al_2 O_3$, FeO) zu suchen ist. Woher es kommt, daß ein Gemenge von nahezu gleichen Aequivalenten gebrannten Kalkes und gebrannter Magnesia gelöscht und als Brei unter Wasser einen bemerklichen Härtegrad annimmt, ist noch nicht ermittelt. Zinkoxyd verhält sich wahrscheinlich der Magnesia gleich; Versuche sind darüber bisher nicht angestellt worden.

Die Alkalien sind auf die Bildung und das Erhärten des hydraulischen Mörtels von günstigem Einfluß. In ersterer Beziehung wirken sie nützlich, indem sie die Kieselerde des Quarzes und die durch Säuren nicht zersetzbaren Silicate besonders leicht aufschließen und in den gallertartigen Zustand überführen. In Bezug auf das Erhärten wirken sie indirect, indem sie die Kieselerde aufgeschlossen enthalten und nach und nach ihren Platz dem Kalk überlassen. Wasserglaslösung giebt schon in der Kälte ihre Kieselerde an Kalk ab, unter Freiwerden von Alkali. Die Alkalien werden übrigens durch das Wasser ausgewaschen. Kuhlmann, der sich schon vor längerer Zeit (1847) und auch neuerdings (1855) mit dem hydraulischen Kalke und der Fabrikation künstlicher Steine beschäftigte, giebt an, daß man fetten Kalk in hydraulischen durch inniges Mischen desselben mit 10 — 12 Proc. kieselsaurem Alkali oder durch Behandeln mit einer Wasserglaslösung überführen könne.

Faßt man die Resultate aller Versuche, die sich auf die Erhärtung des Roman-Cämentes beziehen, zusammen, so erklärt sich das Erhärten wesentlich durch die Bildung einer Verbindung eines sauren Silicates oder aufgeschlossener Kieselerde mit dem vorhandenen gebrannten Kalk zu wasserhaltigem anderthalb-basisch kieselsaurem Kalke, in welchem die Kieselerde, wie es scheint, zum Theil durch Thonerde und Eisenoxyd ersetzt sein kann. Die Erhärtung ist keineswegs eine Folge der Hydratation eines beim Brennen des hydraulischen Kalkes erzeugten Silicates, denn sonst müßten entwässerte Zeolithe unter Wasser gleichfalls erhärten, was mit der Erfahrung nicht übereinstimmt. Neben dem Hydrosilicate bildet sich stets eine größere oder kleinere Menge von kohlensaurem Kalk, dessen Bildung jedoch unwesentlich für das Erhärten des hydraulischen Mörtels zu sein scheint.

§. 337.

Der Vorgang beim Erhärten eines Portland-Cämentes ist von Winkler zu erklären versucht worden. Nach ihm besteht der chemische Vorgang, welcher unter Mitwirkung des Wassers das Erhärten bewirkt, in

dem Zerfallen eines Silicates, welches auf 1 Aequivalent Säure (Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd) 3 — 4 Aequiv. Basis (Kalk und Alkalien) enthält, in freien Kalk und solche Verbindungen zwischen Kieselerde und Kalk und Thonerde und Kalk, welche auf nassem Wege zwischen genannten Körpern hergestellt werden können. Der ausgeschiedene Kalk verbindet sich an der Luft mit der Kohlensäure zu kohlensaurem Kalk. Ein erhärteter Portland-Cäment enthält demnach dieselben Verbindungen wie ein erhärteter Roman-Cäment; diese Verbindungen bilden sich aber unter Einwirkung des Wassers auf entgegengesetzte Art. Ihre Unlöslichkeit im Wasser und ihr inniges Aufeinanderlagern während des allmäligen Entstehens bewirkt, daß das ursprüngliche Pulver nach und nach in eine cohärente Masse übergeht. Aus zahlreichen und dankenswerthen Versuchen Winkler's folgt, daß die Kieselsäure in den Portland-Cämenten durch Thonerde und Eisenoxyd vertreten werden kann. Die Thonerde vermindert hierbei den Grad des Erhärtens nicht, macht aber den Cäment minder geeignet, den Einwirkungen der Kohlensäure zu widerstehen. Das Eisenoxyd bewirkt sowol geringeres Erhärten als geringere Beständigkeit. Alkalien beschleunigen das Erhärten, was davon herrühren kann, daß dieselben von dem Wasser ausgewaschen werden und dadurch das Eindringen desselben in die Cämentmasse befördern. Während des Erhärtens des Portland-Cämentes durch die Einwirkung des Wassers wird fortdauernd Kalk ausgeschieden, bis als Endresultat der Einwirkung von Wasser auf Portland-Cäment die Verbindungen $3\,CaO, 2\,SiO_3$ und $CaO, Al_2\,O_3$ entstehen. Letztere Verbindung wird durch Kohlensäure zerlegt, sie muß aber so lange im erhärteten Portland-Cäment als bestehend angenommen werden, als noch Kalkhydrat in demselben enthalten ist. Gehalt an Magnesia ist in dem Portland-Cäment nachtheilig. Der Grund davon liegt nach Winkler darin, daß dreibasische Kalk-Magnesiasilicate durch Wasser nicht zerlegt werden. Der Batrachit, $SiO_3 + 3\,(MgO, CaO)$ mit 38 Kieselerde, 36 Kalk und 22 Magnesia bleibt im Wasser unverändert. Es ist zu bedauern, daß Winkler auf die chemische Bindung von Wasser (Krystallwasser und namentlich basischem Wasser) während des Erhärtens, die doch ohne Zweifel für das Erhärten von großer Wichtigkeit ist, nicht die erforderliche Rücksicht genommen hat.

Die Lithographie.

§. 338.

Die Lithographie oder der Steindruck, eine Erfindung von J. Senefelder in München, gründet sich auf Adhäsionsverhältnisse und

zwar auf mangelnde Adhäsion zwischen Fettsubstanzen und wässeriger Flüssigkeit und vorhandene Adhäsion zwischen Fett und fettähnlichen Körpern (Firniß, Oel u. s. w.).

Der zu den lithographischen Arbeiten dienende Stein (lithographischer Kalkschiefer, Solenhofer Stein, Kelheimer Platten) ist ein in Platten von verschiedener Dicke brechender dichter Kalkstein von dichtem Gefüge, gelblicher, zum Theil ins Graue gehender Farbe und muschligem Bruche, der sich besonders im Königreiche Bayern von vorzüglicher Güte und in ausgedehnten Lagern findet. Das erste mächtigere Auftreten des lithographischen Steines ist im Paintner Forste, von wo aus er, gegen Kelheim sich wendend, an das rechte Ufer der Altmühl übersetzt und längs der Donau über Irnsing fortziehend in den Köschinger Forst sich erstreckt. Er erreicht hier und da eine Mächtigkeit von mehr als 60 Fußen und nimmt seinen Weg in westlicher Richtung über Pfalzpaint und Böhmfeld nach Eichstätt. Hier wieder mit den besseren Lagen auf das linke Altmühlufer übergehend, setzt der lithographische Stein auf beiden Seiten der Altmühl fort, um sich in der Gegend von Solenhofen auf dem rechten Ufer des genannten Flusses wieder zu vereinigen und dort, sowie in der Nähe von Mörnsheim seinen Reichthum zu entfalten. Er erstreckt sich dann südlich bis zur Donau. Seine größte Ausdehnung beträgt in die Länge 9½ geographische Meilen.

Nach einer Analyse von Leube besteht der Solenhofer Stein bei einem specifischen Gewichte von 2,64 aus

kohlensaurem Kalk	95,35
kohlensaurer Magnesia	1,78
kohlensaurem Eisenoxydul	0,17
Thon	2,70
	100,00

Außer in Bayern finden sich lithographische Steine zu Laak in Krain, zu Chateauroux und Dijon in Frankreich u. s. w., allein diese stehen denen von Solenhofen nicht nur an Güte weit nach, sondern auch die Art und Weise der Gewinnung ist eine weit kostspieligere, sodaß noch immer die Gegend von Solenhofen als die eigentliche Fundstätte der lithographischen Steine zu betrachten ist.

Der lithographische Schiefer wird zu verschiedenen technischen Arbeiten verwendet, der dünnschieferige sowol für sich als zugerichtet in Form von Ziegelsteinen zum Dachdecken, die stärkeren Platten zum Belegen von Fußböden, zu Tisch-, Ofen- und Grabsteinen, zu Fenstergesimsen, zu Briefbeschwerern und andern Industriearbeiten, aber auch als Mauersteine und fein gerieben zu verschiedenen Kitten. Größere Steine dienen als Unterlagen in

Spiegelfabriken. Nur Platten von feiner und durchaus homogener Masse eignen sich zum Steindruck, zu welchem die Varietäten von bläulicher Farbe die geschätztesten sind.

Da die Platten unter der Presse einem bedeutenden Drucke ausgesetzt sind, so giebt man den Platten eine Dicke, die nicht unter 1½ Zoll beträgt; sie können bei dieser Dicke auch noch öfters abgeschliffen werden; eine Dicke von 3½ Zoll wird auch bei den größern Platten nicht überschritten, weil sie sonst zu schwer werden würden. Die homogene Beschaffenheit der Masse erkennt man an der gleichförmigen Farbe der Platte, die Härte mit Hülfe einer stählernen Nadel. Die schon oberflächlich geebneten lithographischen Schiefer werden noch gehörig abgeschliffen. Zuerst untersucht man die Ebene der Oberfläche mit Hülfe eines Lineals von Eisen, schleift die hervorragenden Stellen mit Sandstein ab, bis die Kante des Lineals sich an allen Stellen gleich auflegt und schleift dann, ähnlich wie bei dem Spiegelschleifen (Bd. II. p. 351) zwei Steine mit Flußsand und Wasser auf einander ab. Sobald die ebene Fläche hinreichend hergestellt ist, schleift man den Stein mit einem Stück Bimsstein und Wasser, wodurch er eine Art von Politur erhält. Der so vorbereitete Stein ist für alle Manieren des Steindruckes geschickt, mit Ausnahme der Kreidemanier, für welche er eine Körnung durch Aetzen erhalten muß.

§. 339.

Wie oben angedeutet, beruht die Lithographie auf der Adhäsion und der Capillarität. Der lithographische Stein nimmt nämlich Wasser bis zu einer gewissen Tiefe seiner Oberfläche auf und widersteht der Aufnahme von Fettsubstanzen so lange, als jene Fläche noch mit Wasser getränkt ist. Die nicht mit Wasser benetzte Fläche saugt auch Fettsubstanzen bis zu einer gewissen Tiefe der Fläche ein und macht dann an diesen Stellen den Stein zur Aufnahme der Druckschwärze empfänglich. Der Steindruck ist daher wesentlich von dem Kupferdruck und Buchdruck verschieden; bei dem Kupferdruck geschieht der Abdruck mit Hülfe vertiefter Linien, aus denen die Schwärze an das Papier übergeht; bei den Buchdruckerlettern und dem Holzschnitt haftet die Schwärze auf den von der Grundfläche hervortretenden Erhabenheiten und wird von diesen von dem Papiere aufgenommen. In der Lithographie dagegen liegt die Zeichnung weder erhöht, noch vertieft, sondern in der Fläche des Steines selbst, die Schwärze haftet nur an der Fettsubstanz, womit die Zeichnung ausgeführt wurde, während die übrige benetzte Fläche die Schwärze nicht annimmt. Beim Drucken geht dann die aufgenommene Schwärze an das Papier über.

Die Zeichnung wird auf der vorbereiteten Steinfläche mit Wachs- und Stearinseife ausgeführt und zwar wendet man diese Seife entweder in Form von Stiften als lithographische Kreide oder in Wasser suspendirt als lithographische Tinte an. Nachdem die Zeichnung getrocknet ist, überzieht man die Steinfläche mit einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von arabischem Gummi und läßt diese Lösung eintrocknen. Die Salpetersäure hat hierbei zweierlei Function, einmal soll sie die Zeichnung unlöslich machen dadurch, daß sie aus der Seife das Wachs und die Stearinsäure ausscheidet; das andere Mal soll sie auch die leeren Stellen des Steines etwas rauher und dadurch zum Aufnehmen des Wassers geeigneter machen. Das arabische Gummi befördert in seiner Mischung mit salpetersaurem Kalk nicht allein die gleichförmige Annahme des Wassers beim Benetzen des Steines für den nachfolgenden Druck, sondern es erhält auch diese Benetzung gleichförmig, während der nicht gummirte und blos benetzte Stein vielleicht an einzelnen Stellen so weit austrocknen könnte, daß er Druckschwärze annähme. Chevallier und Langlumé wenden zum Aetzen folgende Flüssigkeit an: Man löst 6 Th. geschmolzenes Chlorcalcium in 19 Th. Wasser, filtrirt die Flüssigkeit und versetzt sie mit einer Gummilösung, welche 4 Th. arabisches Gummi und 1 Th. reine Salzsäure enthält. Diese Flüssigkeit hat vor der mit Salpetersäure dargestellten den Vortheil, daß sie mit weit größerer Sicherheit sich anwenden läßt, da sie weit langsamer, aber gleichmäßiger wirkt; sie erhält ferner den Stein in Folge der Gegenwart des zerfließlichen Chlorcalciums, was bis zu einer gewissen Tiefe in den Stein eindringt, stets feucht. In neuerer Zeit hat man einen Zusatz von Glycerin zu der Flüssigkeit als ein Mittel empfohlen, das Eintrocknen noch besser zu verhindern. Nachdem das Gummi auf der Steinfläche eingetrocknet ist, wird der Stein mit reinem Wasser abgewaschen, die Platte mit rectificirtem Terpentinöl überfahren, wodurch die Zeichnung zur Aufnahme der Druckschwärze empfänglicher gemacht, zugleich aber auch von den der Kreide oder der lithographischen Tinte beigemengten Substanzen, die sich nicht mit den Fettsubstanzen in den Stein ziehen konnten, befreit wird. Der Stein wird nun mit der Druckwalze geschwärzt, unter der Presse von der Zeichnung ein Abdruck erzielt, der Stein wieder benetzt, geschwärzt und so fort.

§. 340.

Die Zeichnungsmanieren, die auf dem Steine ausgeführt werden, sind, wenn wir von einigen weniger wichtigen Methoden absehen:

1) die Kreidemanier oder die Zeichnung mit lithographischer Kreide,
2) die Federmanier oder die Zeichnung mit lithographischer Tinte,

3) die Radir- oder Aetzmanier,

4) der Ueberdruck.

Bei der Kreidemanier muß die Steinfläche eine gekörnte oder körnige Beschaffenheit (das Korn) erhalten, damit sich die lithographische Kreide an die körnigen Hervorragungen absetze und eine feine Punktirung bewirke. Zum Körnen dient gefärbter Quarzsand, mit welchem man zwei Steinflächen unter Mitwirkung von Wasser sich schleifen läßt, bis man das gewünschte Korn erhalten hat und die Oberfläche zum Zeichnen rauh genug findet. Die lithographische Kreide (crayon lithographique) muß so beschaffen sein, daß ihre Masse dem Stein gehörig adhärirt und weder durch das Aetzen mit verdünnter Säure, noch während des Druckes sich ablöse; sie muß ferner eine solche Consistenz haben, daß mit ihr die feinsten Linien ausgeführt werden können, ohne daß sie sich verschmieren. Die Hauptbestandtheile der lithographischen Kreide sind Wachs, Stearinseife und Ruß. Man empfiehlt folgende Mischungen:

I.			II.			III.		
	Wachs	8 Th.		Wachs	10 Th.		Gelbes Wachs	16 Th.
	Seife	4 „		Seife	7 „		Talg	2 „
	Kienruß	2 „		Tafellack	3 „		weiße Seife	12 „
				Mastix	1 „		Salpeter	0,5 „
				Talg	2 „		Kienruß	3,5 „
				Kienruß	1,5 „			

Man erhitzt das Wachs in einer Pfanne bis zum Anbrennen, schmelzt die Seife darunter, setzt hierauf den Tafellack und den Mastix hinzu, erhitzt wieder bis zum Brennen, fügt den Talg hinzu, zuletzt den Ruß, mischt gut durcheinander und gießt die etwas abgekühlte Masse auf eine mit Oel bestrichene Steinplatte, so daß ein etwa 3 Linien hoher Kuchen entsteht, welcher nach dem Erkalten in Stifte zertheilt wird. Weit zweckmäßiger ist folgende Vorschrift, nach welcher man die Kreide stets von gleicher Zusammensetzung erlangen kann. Man löst 1 Th. Harzseife (durch Kochen von Schellack mit Natronlauge bereitet) und 2 Th. Stearinseife in etwas Wasser, mischt Kienruß hinzu und verdunstet das Wasser durch Kochen. Man setzt dann etwas Wachs hinzu und gießt die Masse nach dem Schmelzen auf eine Steinplatte aus. Mit der lithographischen Kreide wird auf den Stein gezeichnet, wie mit der gewöhnlichen schwarzen Kreide auf Papier. Nachdem die fertige Zeichnung einen Tag lang geruht, schreitet man zum Aetzen und nach dem Aetzen zum Drucken. Zu diesem Zwecke wird die Zeichnung, welche vor jedem Abdrucke mit einem feuchten Schwamme überfahren wird, mit der Druckwalze, auf der sich die Druckerschwärze befindet, nach allen Richtungen überfahren. Ist auf diese Weise die Zeichnung völlig eingeschwärzt, so wird

das schwach befeuchtete Papier darauf gelegt, das Ganze mit einem in einen Rahmen gespannten Leder bedeckt und durch die Presse gezogen. Bei sorgfältiger Behandlung der Zeichnung und des Druckes läßt sich das Abdrucken einer Zeichnung 2 — 3000 mal wiederholen, ohne daß ein sehr wesentlicher Unterschied in den Abdrücken zu bemerken wäre. Hört man auf zu drucken und soll die Platte unterdessen aufbewahrt werden, so überzieht man die Zeichnung nach dem letzten Abdrucke mit der sogenannten Conservationsfarbe, welche man bereitet, indem man gleiche Theile Wachs und Talg durch Schmelzen mit einander vereinigt und zu der Mischung Leinölfirniß und Kienruß setzt. Mit dieser Farbe walzt man die Zeichnung ein und überstreicht sie hierauf mit einer dünnen Gummilösung, welche man in horizontaler Lage des Steines eintrocknen läßt.

§. 341.

Bei der Federmanier wird mit lithographischer Tinte mit der Feder oder dem Pinsel auf den Stein gezeichnet oder geschrieben. Die lithographische Tinte oder Tusche (Steintinte, encre lithographique) besteht wesentlich aus derselben seifenartigen Mischung wie die lithographische Kreide, nur wird sie mit Wasser zu einer Art Emulsion abgerieben. Man nimmt zu ihrer Bereitung

gelbes Wachs	40	Th.
weiße Seife	22	„
Tafellack	28	„
Mastix	10	„
Kienruß	9	„

oder nach der Formel von Lasteyrie:

trockne Talgseife	30	Th.
Mastix	30	„
Tafellack	150	„
Soda	30	„
Lampenschwarz	12	„

Man schmilzt zuerst die Seife mit dem Schellack zusammen, setzt hierauf die Soda (calcinirt) und das Mastix und die Schwärze hinzu, verstärkt das Feuer, bis eine homogene Masse entstanden ist, welche man nach mäßigem Abkühlen ebenso wie die Masse zur Kreide ausgießt. Vor der Anwendung läßt man diese Tinte völlig austrocknen und reibt sie zum Gebrauch ebenso wie die chinesische Tusche an, bis die Flüssigkeit Oelconsistenz erlangt hat. Damit die Tinte auf dem Steine nicht ausfließe, wird die Oberfläche vorher

mit Terpentinöl eingerieben. Der Stein muß für die Federmanier vollkommen geschliffen und polirt sein.

Bei der Anwendung der *radirten Manier* bedeckt man den Stein mit *Aetzgrund* (Bd. I. p. 391) und radirt in denselben die Zeichnung. Damit jedoch die fetten Körper des Aetzgrundes den Stein nicht imprägniren und ihn dadurch zur Annahme der Druckschwärze geneigt machen, ätzt man die wohl abgeschliffene Steinfläche mit Salpetersäure und präparirt sie dann mit einer Auflösung von arabischem Gummi. Nach vollendeter Radirung ätzt man den Stein mit Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure. Ist die Platte hinreichend geätzt, so spült man sie mit Wasser ab und überstreicht die gravirten Stellen mit lithographischer Tinte. Den Aetzgrund entfernt man mit Terpentinöl. Anstatt des Radirens kann man auch das Graviren anwenden.

Der *Ueberdruck* oder die *Autographie* besteht darin, daß man die mit lithographischer Tinte auf Papier geschriebene Schrift auf die Steinfläche überträgt, worauf dann der Stein zum Abdruck ferner ebenso behandelt wird, als wenn die Schrift sofort auf den Stein geschrieben worden wäre. Zum Copiren von kaufmännischen Berichten, Circularschreiben, Preiscouranten u. s. w. ist dieses Verfahren besonders vortheilhaft. Die *autographische Tinte* ist wesentlich ebenso wie die lithographische Tinte zusammengesetzt, unterscheidet sich aber davon dadurch, daß sie mit Wasser angerieben, längere Zeit flüssig bleibt, ohne zu gerinnen. Man bereitet sie nach folgender Vorschrift:

weißes Wachs	50	Th.
weiße Seife	50	„
Talg	15	„
Tafellack	25	„
Mastix	25	„
Lampenschwarz	15	„

Das zum Ueberdrucke dienende Papier wird besonders präparirt, um die Schrift leicht auf den Stein zu übertragen. Man bereitet einen Kleister aus 6 Th. Stärkemehl, 2 Th. arabischem Gummi, 1 Th. Alaun und 40 Th. Wasser, bestreicht hiermit ungeleimtes feines Druckpapier, trocknet und preßt es.

Zuletzt sei noch der von *Wyatt* eingeführte *Farbensteindruck* oder die *Chromolithographie* erwähnt, wodurch farbige Darstellungen hervorgebracht werden, welche den Eindruck von Aquarellen machen. Zu diesem Behufe wird, nachdem auf gewöhnliche Weise die Zeichnung lithographirt worden ist, für jede Farbe eine besondere Zeichnung auf einer andern Tafel

ausgeführt. Darauf druckt man auf dasselbe Blatt nacheinander alle jene Tafeln ab und zwar immer unter Anwendung der entsprechenden Farbe anstatt der Druckerschwärze, bis endlich das farbige Bild in allen seinen Theilen vollendet erscheint.

Der Gyps.

§. 342.

Vorkommen.

Der Gyps (*gypse, gypsum*) ist schwefelsaurer Kalk (sulfate de chaux, *sulfate of lime*) und besteht nach der Formel $CaO, SO_3 + 2\ HO$ in 100 Theilen aus:

Kalk	32,56	CaO	28
Schwefelsäure	46,51	SO_3	40
Wasser	20,93	$2\ HO$	18
	100,00		86

Er gehört zu den verbreiteten Mineralkörpern und bildet theils für sich, theils mit dem Anhydrit (Karstenit, wasserfreien schwefelsauren Kalk, CaO, SO_3) Lager und Stöcke, zuweilen sogar ganze Gebirgsstockmassen. Die Gypslager und Stöcke gehören vorzüglich den Flötzformationen und gewissen tertiären Gebilden an. Man unterscheidet folgende Arten des Gypses:

1) Gypsspath (blätteriger Gyps, Frauenglas, Fraueneis, Marieneis, Selenit), worunter sowol der zu Krystallen ausgebildete, als auch der blätterige krystallinische Gyps verstanden ist; er tritt auf in den Gyps- und Steinsalzformationen verschiedener geologischer Perioden, ferner in der Braunkohlenformation;

2) Fasergyps (Federweiß), faserig krystallinischer Gyps. Seideglänzend und faserig krystallinisch;

3) Schaumgyps (Gypsblüte), schuppig krystallinischer Gyps;

4) Körniger Gyps (gypse saccharoïde) von grob- oder feinkörnig krystallinischer Textur, dessen reinste Varietäten den Namen Alabaster führen;

5) Dichter Gyps (Gypsstein), dichte, durchscheinende Massen von splittrigem Bruch;

6) Erdiger Gyps (Gypserde, Gypsgut, Mehlgyps).

§. 226.

Technisch wichtige Eigenschaften des Gypses.

Der Gyps löst sich in 460 Th. kaltem und ebenso viel heißem Wasser auf; die Löslichkeit des Gypses wird durch Gegenwart von Salmiak vermehrt.

Von Wichtigkeit ist sein Verhalten in der Wärme. Erhitzt man Gyps im luftleeren Raume über Schwefelsäure bis auf 100°, so verliert er die Hälfte seines Wassers und geht dadurch über in die Verbindung CaO, SO_3 + HO (mit 12,8 Proc. Wasser), die mit Wasser nicht erhärtet. Bei höherer Temperatur entweicht auch das zweite Aequivalent Wasser, welches vollständig noch unter 150° fortgeht. An der Luft erhitzt, ist das Verhalten des Gypses ein anderes; er beginnt dabei erst etwas über 100° Wasser zu verlieren, welches noch unter 132° vollständig entweicht. Der seines Wassers beraubte Gyps heißt gebrannter Gyps oder Sparkalk (gypse cuit, plâtre, *boiled plaster*); er hat die Eigenschaft, die beiden Aequivalente Wasser, die er durch das Brennen verlor, wieder aufzunehmen und dabei zu erstarren. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Gypses zum Gießen und zu Mörtel. Der über 204° gebrannte Gyps ist todtgebrannt, d. h. er hat die Fähigkeit verloren, in gepulvertem Zustand mit Wasser zusammengerührt einen erhärtenden Brei zu bilden. Dieses Verhalten mag wol darin seinen Grund haben, daß durch das zu starke Erhitzen die Molekūle des Gypses sich anders lagerten und dadurch der Gyps in Anhydrit übergeht, welchem ebenfalls die Eigenschaft fehlt, mit Wasser zu erhärten.

Das eine Aequivalent Wasser des Gypses ist salinisches Wasser und läßt sich demnach durch Salze vertreten; darin liegt der Grund, warum auch das Pulver des ungebrannten Gypses erhärtet, wenn man es, wie Emmet nachgewiesen hat, statt mit Wasser, mit der wässerigen Lösung von Kali und verschiedener Kalisalze mengt, so wirkt z. B. die Lösung von einfach und zweifach kohlensaurem Kali (bei Anwendung des letztern Salzes entweicht Kohlensäure), einfach und zweifach schwefelsaurem Kali, kieselsaurem Kali und weinsaurem Kali-Natron (Seignettesalz). Die Erhärtung erfolgt schneller als mit gebranntem Gyps und reinem Wasser; bei Anwendung von weinsaurem Kali-Natron findet das Stocken sofort statt. Die erhärtete Masse gleicht, was Härte und Aussehen betrifft, dem auf gewöhnliche Weise erhärteten Gyps. Chlorsaures und salpetersaures Kali und alle Natronsalze bewirken die Erhärtung des Gypspulvers nicht. Wird auf solche Weise erhärteter Gyps wieder gepulvert und von Neuem mit einer Auflösung von kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali versetzt, so erhärtet er nochmals. Man wird diese Eigenschaft wahrscheinlich in solchen Fällen benutzen können, wo man genöthigt ist, einen nicht mehr gut erhärtenden alten oder auch zu wenig gebrannten Gyps zu verwenden, indem man ihn statt mit Wasser, mit einer Lösung von Potasche anrührt.

§. 343.

Brennen des Gypses.

Das Brennen des Gypses bezweckt eine vollständige Entwässerung desselben durch Erhitzen. Alle in neuerer Zeit vorgeschlagenen Verbesserungen im Gypsbrennen gründen sich auf die im Jahre 1829 von Gay-Lussac gemachten Beobachtungen, daß die relative Härte des gebrannten und gegossenen Gypses in geradem Verhältniß zu der Härte des Gypses vor dem Brennen stehe. Die dichten Gypssteine geben demnach wieder harten und dichten Gyps, während die weichen und leichten Steine auch nur weichen Gyps liefern. Bei in größerm Maßstabe angestellten Versuchen über das Brennen des Gypses kam Payen zu folgenden Resultaten:

a) Die niedrigste Temperatur, bei welcher der Gyps noch mit Vortheil gebrannt werden kann, jedoch weit langsamer, ist 80° C.;

b) eine Temperatur von 110°—120° genügt, um ihm alles Wasser zu entziehen und ihn vollkommen zu brennen;

c) um das Brennen gleichförmiger für alle Theilchen der Substanz zu machen, ist es zweckmäßig, den Gyps als Pulver oder in kleinen Stückchen anzuwenden.

In allen Fällen beabsichtigt man, ein ganz gleichartiges Product zu erzielen und nicht ein Gemenge von schlecht gebranntem mit gar- oder mit todtgebranntem Gypse. Es ist demnach die Frage, ob es zweckmäßiger sei, den Gyps zerkleinert zu brennen oder in ganzen Stücken, in welchem letzteren Falle größere Mengen von Brennmaterial erforderlich sind. Zur völligen Verflüchtigung des Krystallwassers genügt allerdings eine Temperatur von 110°—120°, es gehört aber auch noch ein pulverförmiger Zustand des Gypses und ein Ausbreiten desselben in Lagen von 2—2½ Zoll Höhe dazu; außerdem muß die Oberfläche des zu brennenden Gypses durch Umrühren und Wenden öfters erneuert werden. Man hat deshalb sehr zweckmäßig die Wärme der Gewölbe der Flammen- und Verkohlungsöfen zum Gypsbrennen benutzt, deren strahlende Wärme sich ohne neuen Brennmaterialverbrauch auf 120° erhalten läßt.

Will man nur kleine Quantitäten Gyps brennen, so bringt man den fein gemahlnen Gyps in einem eisernen Kessel über ein schwaches Kohlenfeuer und rührt so lange, bis die wallende Bewegung der Oberfläche aufgehört hat und eine über den Gyps gehaltene Glasplatte nicht mehr mit Wasserdämpfen beschlägt. Im Großen brennt man den Gyps in Gypsbrennöfen, wobei im Allgemeinen zu bemerken ist, daß man nicht wie bei dem Brennen des Kalkes die zu brennenden Gypssteine mit Brennmaterial durch-

schichten kann, weil sonst der Gyps oberflächlich zu Schwefelcalcium ($CaO, SO_3 + 4\,C = CaS + 4\,CO$) reducirt werden würde.

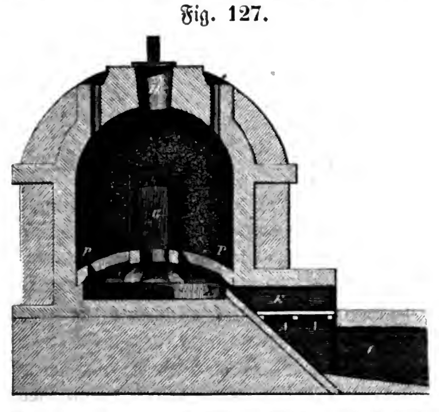
Eine sehr einfache, aber sehr gebräuchliche Construction eines Gypsofens zeigt Fig. 126; er besteht aus vier starken Mauern A, die oben mit einem flachen Gewölbe überspannt sind, welches einige Abzugskanäle aa enthält. In zwei einander gegenüberstehenden Mauern befinden sich die zum Feuern dienenden Schürlöcher. In dem Ofenraum baut man nun die größern Gypssteine zu kleinen Gewölben oder Feuergassen auf, schüttet darauf den übrigen Gyps und unterhält in den Schürlöchern ein schwaches Feuer mit Reißig. b ist eine Oeffnung zum Beschicken und Entleeren des Ofens, die während des Brennens verschlossen wird.

Fig. 126.



Zweckmäßig ist der Gypsbrennofen von Scanegatty (Fig. 127). Der innere Raum ist in der Höhe von 1 Fuß über dem Boden durch das

Fig. 127.



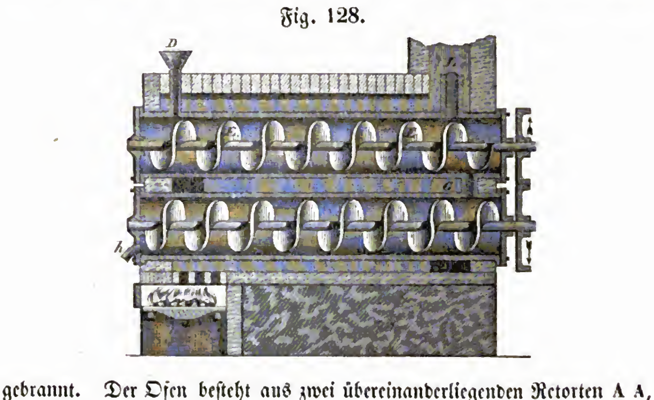
Gewölbe P, P in zwei ungleiche Hälften getheilt. In die obere Abtheilung wird der zu brennende Gyps sowol durch die Thüre G, als auch durch die Mundöffnung H eingesetzt; sie ist mit einer Anzahl von Zügen versehen. Die untere Abtheilung, der Feuerraum, steht mit der vor dem Ofen gelegenen Feuerung E in Verbindung. Der Zug C endigt in den Aschenfall unter

dem Rost A, auf dem ein Steinkohlenfeuer sich befindet. Die Flamme tritt bei X unter das durchbrochene Gewölbe P und entweicht durch die Oeffnungen c, c, c in den Gypsbrennofen. Die sich entwickelnden Wasserdämpfe entweichen durch im obern Theile des Gewölbes befindliche Oeffnungen. Ein solcher Ofen faßt gegen 220 Kubikfuß Gyps. Da bei diesem Ofen das Brennen des Gypses nicht sowol durch die Flamme, als vielmehr durch die heiße Feuerluft geschieht, so läßt sich eine Ueberhitzung leichter vermeiden.

§. 344.

Ein zum Gypsbrennen in Pschow bei Ratibor in Schlesien angewendeter und von H. Schwarz beschriebener Retortenofen ist im vertikalen Durchschnitte Fig. 128 abgebildet. Es wird darin fein gemahlener Gyps

Fig. 128.

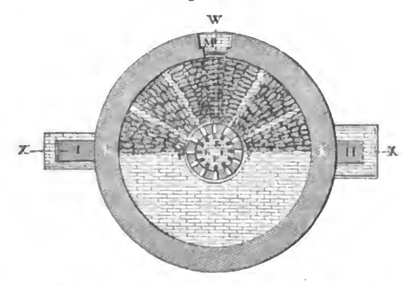


gebrannt. Der Ofen besteht aus zwei übereinanderliegenden Retorten A A, aus Eisen oder Thon, welche durch eine darunter liegende Feuerung erhitzt werden. Der Gyps fällt bei D in die obere Retorte, wird in derselben durch eine Schraube E aus Blech fortgeschoben, fällt dann bei G in die untere Retorte und gelangt endlich bei h im gebrannten Zustande in untergestellte Fässer. Die Wasserdämpfe ziehen durch L in den Schornstein. Es findet dabei ein äußerst geringer Verbrauch an Brennmaterial statt.

Der in neuerer Zeit aufgekommene Gypsbrennofen von Dumesnil (Fig. 129 im Horizontaldurchschnitt über der Sohle des Brennraumes, und Fig. 130 im Vertikaldurchschnitt dargestellt) ist ähnlich dem Ofen von Scanegatty construirt, zeigt aber von diesem wesentliche Verschiedenheiten. Er besteht aus dem untern Theile, welcher die Feuerung enthält und dem darüber befindlichen Brennraume. Ersterer reicht 1,6 Meter unter den

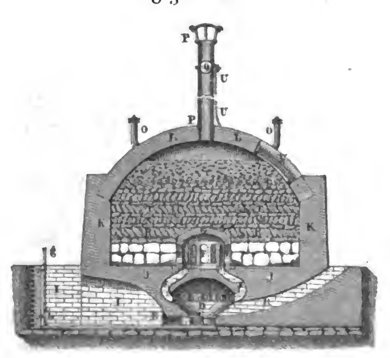
Fußboden hinab und besteht aus dem Aschenfalle A mit seiner Thüre B, dem Roste C und dem Feuerraum D, zu welchem letzteren ein Kanal H führt. Oben ist der Feuerraum durch ein Gewölbe aus feuerfesten Steinen geschlossen.

Fig. 129.



Seitlich unterhalb des Gewölbes gehen von dem Feuerraume 12 Kanäle E aus, welche nach oben gebogen sind und die Feuerluft in den Brennraum führen. J ist eine Vertiefung, in welche der Heizer auf der Treppe g h hinabsteigt, wenn er zum Aschenfall gelangen will.

Fig. 130.



Der Brennraum hat das Mauerwerk J aus feuerfesten Steinen zur Basis. Seine innen cylindrische, außen schwach konische Seitenwand K ist aus zwei Lagen Steinen gebildet und äußerlich mit Gyps bekleidet. Oben ist er durch die gewölbte Decke L begrenzt, welche in ihrer Mitte die eisenblechene Esse P P trägt. Diese Esse ist mit einer Klappe Q versehen, welche durch eine Kette U U regulirt werden kann. Außerdem sind noch, symmetrisch

um diese Esse vertheilt, vier kleine Zugröhren O angebracht, die man durch aufgelegte thönerne Deckel schließen kann. Diese Röhren dienen dazu, die Hitze in den verschiedenen Theilen des Ofens möglichst gleichmäßig zu machen. In der Wand des Brennraumes sind, einander gegenüberstehend, zwei Oeffnungen angebracht, eine M in der Seitenwand, welche zum Einbringen der unteren Gypslagen in den Brennraum, sowie beim Entleeren des Ofens, benutzt wird, und eine N, welche dazu dient, die oberen Gypslagen in den Brennraum zu bringen. M kann durch eine außerhalb mit einer Ziegelbedeckung versehene, gußeiserne Platte, N durch eine Thüre von starkem Eisenblech verschlossen werden. Als sehr wichtiger Theil, um ringsum im Brennraume ein gleichmäßiges Brennen des Gypses zu erzielen, ist auf der Sohle des Brennraumes über den Mündungen der Kanäle E eine cylindrische, im Innern 1 Meter weite Haube von gebrannter Thonmasse angebracht, welche nach oben durch die Kappe G geschlossen und seitwärts mit 12 Oeffnungen F von 0,7 Meter Höhe versehen ist, durch welche die Feuerluft hindurchströmt, um sich zwischen der Gypsmasse zu vertheilen.

Um die gleichmäßige Vertheilung der Wärme im Brennraume zu bewirken, muß der zu brennende Gyps in demselben in geeigneter Art angeordnet werden. Die unterste Lage macht man aus Gypsstücken von etwa 40 Centimeter Länge, 30 Centimeter Höhe und 20 Centimeter Dicke. Man stellt diese Stücke in von der Haube nach der Wand des Brennraumes gehenden Reihen so auf, daß sie auf der schmalen Seite stehen und zwischen ihnen angemessene Zwischenräume bleiben. Vor den Oeffnungen F läßt man breitere Zwischenräume frei, so daß hier zwischen den Gypsstücken Kanäle entstehen, welche die Fortsetzungen dieser Oeffnungen bilden. Die zweite Lage macht man aus quer über den Reihen der ersten Lage ebenfalls auf die schmale Seite gelegten Gypsstücken. Die Anordnung dieser Gypsstücke geschieht so, daß die der einen Reihe etwas vom Umfange nach dem Centrum des Ofens, die der folgenden etwas in entgegengesetzter Richtung geneigt liegen. Ueber der zweiten Lage macht man eine dritte ähnlich der ersten, nur daß man vermeidet, die hohlen Räume derselben vertical über denen der ersten Lage anzubringen. In dieser Weise wird mit dem Beschicken des Ofens fortgefahren, bis man in einer gewissen Höhe über der Haube angelangt ist. Dann wird der bei der Thüre M noch freigelassene Raum ebenfalls vollgesetzt und diese Thüre geschlossen. Die weitere Füllung erfolgt nun durch die Oeffnung N, indem man die Gypsstücke auch ferner angemessen auf einander schichtet und nach oben hin immer kleinere Stücke nimmt, so daß die Stücke der obersten Lage nur etwa die Größe einer Nuß haben.

Ist die Beschickung beendet, so setzt man das Feuer in Gang und zündet

zugleich über der obersten Gypslage etwas Reisig an, um dadurch einen besseren Zug hervorzubringen. Während der 4 ersten Stunden unterhält man das Feuer ziemlich gelinde; während der 8 folgenden Stunden verstärkt man das Feuer. Nach Verlauf von 12 Stunden, dem Maximum der Dauer der Operation, hört man mit dem Feuern auf; man schließt dann alle Oeffnungen und breitet zugleich oben auf dem Gypse im Brennraume 5—6 Kubikmeter grobes Gypspulver aus. Dadurch wird der Zug im Ofen sehr verlangsamt und durch die vorhandene Hitze zugleich dieser pulverförmige Gyps gebrannt. Nachdem der Ofen 12 Stunden lang zur Abkühlung gestanden hat, beginnt man, den gebrannten Gyps herauszuziehen.

Der vorstehend beschriebene Ofen soll im Vergleich mit andern Apparaten zum Gypsbrennen eine sehr erhebliche Brennmaterialersparniß gewähren und ein Product von vollkommen guter Beschaffenheit liefern.

Violette hat das von ihm (vergl. Bd. I. p. 657) auf die Holzverkohlung angewendete Princip der Dampfheizung auch auf das Gypsbrennen angewendet. Der Gyps fiel weißer und eben so gut, als nach der üblichen Methode aus; es sind jedoch nach Violette's eignen Versuchen sechs Stunden erforderlich, um ihn in den Zustand zu bringen, welchen die Bildgießerei erfordert. Ein Kubikmeter (= 1300 Kilogr.) Gyps bedürfe 520 Kilogr. Dampf, welchem man am besten eine Spannung von $^1/_2$ Atmosphäre gebe.

§. 345.

Sofort nach dem Brennen wird der Gyps gepulvert, wenn er nicht schon im zerkleinerten Zustande dem Brennen unterworfen wurde. Das Pulvern macht keine Schwierigkeit, da er so weich und mürbe ist, daß er sich fast zwischen den Fingern zerdrücken läßt. Im Kleinen geschieht es mittelst Zerschlagen mit hölzernen Schlägeln und darauf folgendem Sieben oder im Großen entweder in einer Stampfmühle oder in einer Walzmühle (vergl. Bd. II. p. 85 und 86) oder endlich in einer gewöhnlichen Mahlmühle mit horizontalen Steinen, welche ebenso wie eine Mehlmühle beschaffen ist, jedoch keine Beutelvorrichtung hat, der gemahlene Gyps läuft unmittelbar aus dem Boden der die Mühlsteine umgebenden Zarge in untergestellte Fässer. Nach dem Mahlen oder Sieben schlägt man den Gyps in trockne Fässer und bewahrt ihn, vor Feuchtigkeit geschützt, auf.

§. 346.

Anwendung des Gypses.

Der Gyps wird auf mannichfaltige Weise benutzt. Der ungebrannte Gyps findet zuweilen in Stücken als Baustein Anwendung, da indessen

der Gyps in Wasser nur schwer löslich, aber nicht unlöslich ist, so löst sich mit der Zeit der Gyps durch Regen und überhaupt durch Feuchtigkeit auf. Deshalb ist diese Anwendung mit Recht von den Behörden untersagt. Der dichte und feste feinkörnige Gyps, besonders der weiße, wird zu Bildhauerarbeiten, zu gedrehten und geschliffenen Gegenständen und zu architektonischen Verzierungen verwendet. Aus dem Alabaster von Volterra verfertigt man zu Florenz Vasen von großer Schönheit. Dasselbe Material dient zur Fabrikation der römischen Perlen. Auch die faserige Varietät des Gypses wird zu Damenhals- und Armschmuck verarbeitet, indem man durch converes Schleifen sein Schillern zu verstärken sucht. Hier und da gebraucht man den Fasergyps zum Streusande, den späthigen als Polirmittel und zum Putzen von silbernen Gegenständen. Auch wird das feine Gypspulver zur Grundmasse der Pastellfarben und als Zusatz zu gewissen Porcellanmassen verwendet. Ungebrannter Gyps findet ferner Anwendung zur Umwandlung des kohlensauren Ammoniaks in schwefelsaures. Eine sehr ausgedehnte und wichtige Anwendung findet sowol der rohe, als auch der gebrannte Gyps in der Landwirthschaft als Düngemittel, vorzüglich zum Bestreuen der Wiesen, des Klees und anderer Futterkräuter und der Hülsenfrüchte; man nimmt gewöhnlich an, daß die günstige Einwirkung des Gypses auf die Vegetation darauf beruht, daß der Gyps Ammoniak absorbirt, welches außerdem auf einem nicht gegypsten Boden wieder verdunstet sein würde. Das bei der Fäulniß sich entwickelnde, sowie das in der Atmosphäre enthaltene kohlensaure Ammoniak wird firirt; es zerlegt sich mit dem Gypse in der Weise, daß schwefelsaures Ammoniak und zweifach kohlensaurer Kalk entsteht. Diese Erklärung der Wirksamkeit der Gypsdüngung ist ungenügend, Untersuchungen von W. Mayer haben gezeigt, daß der Ackerboden durch seinen Thon, sein Eisenoryd u. s. w. das Ammoniak weit besser und in größerer Menge firirt als der Gyps. Bei der Gypsdüngung hält man eine Dosis von 5 Ctr. auf den englischen Acker für genügend; angenommen, aller Gyps gelange zur Realisation und diene zur Firirung von kohlensaurem Ammoniak, so könnte er doch nicht mehr davon binden als $2^{7}/_{10}$ Ctr. Mayer's Versuche zeigen dagegen, daß auf einen engl. Acker

eine Sorte Havannaerde	227	Ctr.
Kalkboden von Schleißheim bei München	158	„

Ammoniak firirt enthält. Wahrscheinlich ist es, daß der Gyps dadurch die Vegetation begünstigt, daß er das durch das Düngen zugeführte Kali, die Phosphorsäure und andere wichtige Pflanzennahrungsmittel firirt und diese Stoffe der Pflanze in concentrirter Gestalt und in assimilirbarer Form darbietet. Man erinnere sich, daß Gypspulver, auch von ungebranntem Gypse,

mit Lösungen von Kali und andern Salzen zusammengebracht, zu einer Masse erstarrt, in welcher das Kali in schwer löslicher Form enthalten ist, und man wird diese Eigenschaft des Gypses bei der Aufstellung einer Theorie der Gypsdüngung nicht hoch genug anschlagen können.

§. 347.

Die Anwendung des Gypses zum Gießen und zu Abdrücken ist eine sehr beliebte zur Nachahmung und Vervielfältigung von Gegenständen. Man bedient sich hierzu eines dünnen Breies aus einem Th. gebranntem Gypse und $2^1/_2$ Th. Wasser; obgleich der Gyps durch das Brennen nur gegen 20 Proc. verliert, so ist er doch noch im Stande, mit $2^1/_2$ Th. Wasser einen harten Brei zu geben, weil durch die entstehenden Gypskrystalle ($CaO, SO_3 . 2 HO$) das übrige Wasser mechanisch eingeschlossen wird. Das Erhärten des Gypses erfolgt bei gut gebranntem Gypse in 1 — 2 Minuten und unter geringer Erwärmung. Die Herstellung von Gypsabgüssen ist nach der Gestalt der Gegenstände mehr oder weniger schwierig. Die angewendeten Formen sind häufig selbst aus Gyps angefertigt und werden, um das Adhäriren des eingegossenen Gypses zu verhindern, mit Oel getränkt. Um die Unbequemlichkeit harter Formen zu umgehen, bedient man sich auch elastischer Leimformen. Oft auch benutzt man Formen von Gyps als Modell zum Gießen von Zink und Bronze oder zur Vervielfältigung galvanoplastischer Gegenstände, zu Modellen in der Porcellan- und Fayencefabrikation u. s. w. Der gegossene Gyps wird auch unter anderm gebraucht, um die Böden von Oelfässern zu bekleiden.

Um das Erhärten des Gypsbreies zu verzögern, giebt man ihm einen Zusatz von Leim, welcher außerdem dem Gyps größere Härte, einen gewissen Grad von Durchscheinenheit und ein marmorähnliches Ansehen ertheilt. Den so gemischten Gyps wendet man hauptsächlich zu architektonischen Verzierungen, die unter dem Namen Stucco (Stuck, Gypsmarmor) bekannt sind, an. Zu diesem Zwecke wird der Gyps mit Leimwasser, welchem man etwas Zinkvitriollösung zugesetzt hat, angerührt und auf das Mauerwerk aufgetragen. Nach dem Trocknen wird der Ueberzug mit Bimsstein abgeschliffen. Auf die trockne Oberfläche trägt man eine neue Lage Gyps, die mit stärkerem Leimwasser angemacht ist, auf, polirt dann die völlig trocken gewordene Oberfläche mit Tripel und Leinwandballen und tränkt dann dieselbe mit Olivenöl. Um gefärbten Gypsmarmor darzustellen, rührt man den Gyps mit Farben, wie mit Colcothar, Ruß, Indig, Mennige u. s. w. an oder macht aus dem gefärbten Gypse Kuchen, welche man übereinanderlegt und durchschneidet, um gebänderten Gyps zu erzeugen. Kuhlmann

empfiehlt die Anwendung einer Lösung von mangansaurem Kali, mit welcher man den Gyps anrührt, um sehr schön gefärbte künstliche Steine zu erhalten. Ein Gemisch von feinem Gyps und gepulvertem Frauenspath (Gypsspath) mit Leimwasser giebt die in neuerer Zeit vielfach zu ornamentalen Zwecken angewendete Scaliogla (von scaglia, Schuppe, Rinde).

§. 348.

Härten des Gypses.

Der Gyps läßt sich auf verschiedene Weise härten. Eine der ältesten Methoden besteht darin, das Pulver von gebranntem Gyps mit Lösungen von Leim oder arabischem Gummi anzurühren und auch den fertigen gegossenen und abgetrockneten Gegenstand in derartige Lösungen zu tauchen; dieses Verfahren wurde von d'Arcet benützt, um Gypsformen zu härten und denselben dadurch größere Dauerhaftigkeit zu verleihen. Später schlug Penware vor, Gypsgegenstände in eine Auflösung von 40 Loth Alaun in 6 Pfd. Wasser zu tauchen, sie 15—30 Minuten darin zu lassen, dann herauszunehmen und über den erkalteten Gegenstand Alaunlösung zu schütten, so daß er mit einer Krystallschicht überzogen ist, ihn trocknen zu lassen, mit Sandpapier zu poliren und endlich mit einem feuchten Tuche die letzte Politur zu geben. Das Verfahren von Penware wurde von Greenwood und Savoye verbessert und von Elsner dahin vereinfacht, daß man gebrannte Gypsstücke, sowie sie aus dem Ofen kommen, mit Alaunlösung tränkt oder gepulverten Gyps mit Alaunlösung anrührt und dann nach dem Trocknen zum zweiten Male brennt. Gut und bei der passenden Temperatur gebrannter Alaungyps erstarrt nach dem Mahlen so leicht wie gewöhnlicher Gyps. Die Härte des Products tritt dann erst hervor, wenn man das Pulver anstatt mit Wasser mit Alaunlösung anmacht. Nach diesem Verfahren hergestellte Gypsgegenstände erhalten durch vollständiges Trocknen die Härte und das Durchscheinende des Marmors und Alabasters. Die Härte wird weder durch kaltes noch durch siedendes Wasser vermindert. Die Theorie des Härtens des Gypses durch Alaun ist bisjetzt noch nicht genügend erklärt. Der mit Hülfe von Alaun gehärtete Gyps heißt Keene's Marmorcäment. Das Pariancäment von Bellmann und Keating ist durch Borax gehärteter Gyps; zu dem Ende befeuchtet man die gebrannten Gypsstücke mit einer Lösung von 1 Th. Borax in 9 Th. Wasser durch und durch, glüht sie sechs Stunden lang und mahlt sie hierauf. Noch besser soll der Erfolg sein, wenn man dieser Lösung 1 Th. Weinstein und die doppelte Wassermenge zusetzt.

Das Härten von Gyps mit Wasserglaslösung ist nur schwierig

auszuführen; Gyps mit Wasserglaslösung zusammengerieben, kommt sogleich ins Stocken und beim Austrocknen wittert sehr bald schwefelsaures Kali oder Natron in großer Menge aus; nach dem Trocknen ist die Masse kaum fester als der gewöhnliche Gyps. Aus Gyps gefertigte Gegenstände lassen sich daher nicht mit Wasserglaslösung imprägniren, um sie fester zu machen, indem die Flüssigkeit wegen des Stockens nicht eindringen kann. Bessere Resultate erhält man mit Anhydrit oder mit dem ihm sich gleich verhaltenden starkgebrannten Gyps.

Von den vorstehenden Methoden unterscheiden sich wesentlich diejenigen, die eine Härtung des Gypses nicht durch Zusatz eines andern Körpers, sondern durch eigenthümliche Behandlung des Gypses erstreben. Hierher gehört das Verfahren von Fissot, welches sich indessen nur zur Umwandlung der Gypsblöcke in künstlich gehärtete Steine zu Bauzwecken eignet; nach diesem Verfahren giebt man dem rohen Gypsblocke die gewünschte Gestalt, bringt ihn in den Brennofen, läßt ihn nach dem Brennen erkalten und taucht ihn dann $^1/_2$ Minute lang unter Wasser; nachdem er einige Sekunden der Luft ausgesetzt, taucht man ihn 1—2 Minuten lang in Wasser; an der Luft nimmt er nach dieser Behandlung eine große Härte an. Wie es scheint, beruht dieses Verfahren auf einer vermehrten Aneinanderkettung der einzelnen Theilchen durch Krystallisation.

Auch Abate hat in neuerer Zeit (1857) eine eigenthümliche Behandlung des Gypses, um denselben zu härten, vorgeschlagen, wobei er von der Ansicht ausgeht, daß man zur Fabrikation eines festen Steines dem gebrannten Gyps beim Löschen nicht mehr Wasser einverleiben darf, als der natürliche Gyps enthält, und nach dem Löschen durch starken Druck die möglichste Annäherung der Moleküle zu erzielen suchen muß, weil die Cohäsion derselben stets im umgekehrten Verhältniß ihrer Entfernung steht. Die übliche Behandlungsweise des Gypses ist demnach höchst fehlerhaft und erklärt die Unvollkommenheit der damit dargestellten Producte. In der Regel rührt man den gebrannten Gyps mit einer weit größeren Menge Wasser an, als nothwendig ist; diese Quantität beträgt bis zu 200 Proc.; also fast achtmal so viel, als der Gypsstein enthält. Es erfolgt sogleich ein Erhärten des Gypses und nachdem das überschüssige Wasser verdunstet ist, bleibt ein poröser Körper zurück, welcher Feuchtigkeit absorbirt und, abwechselnd der Wärme und Kälte ausgesetzt, sich sehr bald lockert. Um den Gyps mit der geringsten Menge Wasser löschen zu können, wendet der Verf. das Wasser in Dampfform an. Er bringt den gebrannten Gyps in eine Art Kaffeetrommel, die sich horizontal um ihre Axe dreht, und setzt die Trommel mit einem Dampfkessel in Verbindung. Auf diese Weise absorbirt der Gyps in kurzer Zeit

die gewünschte Menge Wasser, welche man durch Wägen genau bestimmen kann. Mit so präparirtem Gyps, der seinen pulverigen Zustand beibehält, füllt man die Formen und setzt das Ganze einer kräftigen hydraulischen Presse aus. Der so präparirte Gyps ist vollkommen compact und hart und nimmt die Politur des Marmors an.

Völlig fertig gemachte und getrocknete Gypsgegenstände nehmen, wenn sie mit geschmolzener Stearinsäure oder mit Paraffin (nach Angerstein) getränkt worden sind, einen gewissen Grad von Durchscheinenheit und durch Reibung gute Politur an, so daß sie dem mit Wachs getränkten Meerschaum ähneln. Da hierbei vollkommene Reinheit der Gypsmasse unerläßlich ist, so ist es, da ohnehin das Verfahren nur bei kleinen Gegenständen Anwendung finden kann, am besten, Gypsspath anzuwenden und ihn während des Brennens vor jeder Beimengung von Unreinigkeit zu verwahren. Um der Masse ein besonders warmes Ansehen zu geben, giebt man dem Paraffin oder der Stearinsäure durch Zusatz von etwas Gummigutt und Drachenblut eine schwach röthlichgelbe Färbung.

Der schwefelsaure Baryt.

§. 349.

Vorkommen und Darstellung.

Der schwefelsaure Baryt (sulfate de baryte, *sulfate of baryte*), BaO, SO_3 besteht aus:

Schwefelsäure	34,31	SO_3	40
Baryt	65,69	BaO	76,6
	100,00		116,6

Bisher in technischer Beziehung von untergeordneter Wichtigkeit, scheint der schwefelsaure Baryt in der Zukunft in der Technik eine wichtige Rolle zu spielen bestimmt zu sein. Er findet sich in der Natur als Schwerspath (spath pesant, *heavy spar*, *cawk*). Zu den Gegenden in Deutschland, wo der Schwerspath in bedeutenden Gangmassen auftritt, gehören der Spessart (namentlich die Umgegend von Aschaffenburg), der Thüringer Wald und der Schwarzwald. In der Rheinpfalz kommt er als Ganggestein in den Quecksilbergruben häufig vor. Der feingemahlene Schwerspath dient besonders zum Versetzen des Bleiweiß (vergl. Bd. I. p. 404), der Kupferfarben (Braunschweiger Grün, Mineralblau, Schweinfurter Grün), der Chromfarben (Chromgelb) u. s. w. und zur Darstellung der Barytpräparate, unter denen der künstliche schwefelsaure Baryt und der Aetzbaryt

allein in der Technik Anwendung finden. Außerdem benutzt man ihn noch zur Darstellung von Bouteillenglas und zu englischem Steinzeug (*dry bodies*) und dem Jaspisgute (*Wedgewood's Jasper ware*).

Der künstliche schwefelsaure Baryt (Permanentweiß, Barytweiß, blanc fix, *permanent white*) läßt sich im Großen auf verschiedene Weise darstellen und zwar theils direct, theils als Nebenproduct. Direct erhält man ihn, indem man den Schwerspath fein gepulvert durch Glühen mit Kohle oder kohlehaltigen Substanzen zu Schwefelbarium reducirt, dieses durch Salzsäure in Chlorbarium überführt, wobei Schwefelwasserstoffgas entweicht und aus der Lösung des Chlorbariums durch verdünnte Schwefelsäure oder durch ein geeignetes schwefelsaures Salz, etwa Glaubersalz, das Barytweiß fällt. Kuhlmann erhält die Chlorbariumlösung auf folgende Weise: er leitet durch die durch Reduction des Schwerspathes und Auflösen des Rückstandes in Wasser erhaltene Lösung von Schwefelbarium Kohlensäuregas, wobei kohlensaurer Baryt gefällt wird und Schwefelwasserstoff sich entwickelt, welcher sofort verbrannt wird; die sich bildende schweflige Säure wird in Bleikammern geleitet und dort in Schwefelsäure übergeführt. Der kohlensaure Baryt dient zur Beseitigung der Salzsäuredämpfe in den Sodafabriken (vergl. Bd. II. p. 174) und geht dadurch in Chlorbarium über.

Nach Asselin soll man gleiche Aequivalente Schwerspath und Chlorcalcium mit Holzkohle glühen, die Masse nach dem Glühen mit heißem Wasser ausziehen und die Chlorbariumlösung mit einem schwefelsauren Metalloxyd niederschlagen, wo dann die von dem schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit die Chlorverbindung des betreffenden Metalles enthält. Diese Flüssigkeit vermischt man mit Kalk, wodurch das Oxyd jenes Metalles gefällt wird, während andererseits Chlorcalcium zur Zersetzung einer neuen Portion Schwerspath entsteht. Kuczynski mengt 100 Th. gemahlenen Schwerspath mit 15 Th. Kohlenpulver und 200 Th. Kochsalz und erhitzt das Gemenge auf dem Herde eines Flammenofens, bis die Masse vollständig geschmolzen ist. Die aus Schwefelbarium und Kochsalz bestehende Masse wird mit heißem Wasser ausgezogen und die Lösung mit Kupferoxyd oder Zinkoxyd gekocht, bis alles Schwefelbarium zersetzt ist. Durch die vom unlöslichen Schwefelmetall abgezogene klare Lösung von Barythydrat wird Kohlensäuregas geleitet, wenn man kohlensauren Baryt darstellen will, oder zu ihr Schwefelsäure gesetzt, wenn es sich um die Darstellung von schwefelsaurem Baryt handelt.

§. 350.

Es ist ferner der Vorschlag gemacht worden, den schwefelsauren Baryt als Nebenproduct bei der Fabrikation von Stearinsäure zu erhalten. Man verseift den Talg oder das Palmöl mit Schwefelbarium, zersetzt den stearin- und palmitinsauren Baryt durch Salzsäure und fällt aus der Chlorbariumlösung den schwefelsauren Baryt wie gewöhnlich. Nach dem Verfahren von Duclos de Boussois, die Bildung des Kesselsteins zu verhüten, erhält man auch schwefelsauren Baryt. Man bringt mit dem Wasser, womit der Kessel gespeist werden soll, eine mit Salzsäure angesäuerte Chlorbariumlösung zusammen; das Princip dieses Verfahrens ist: Chlorbarium bildet mit dem in dem Wasser enthaltenen Gypse schwefelsauren Baryt und Chlorcalcium; die Salzsäure der Flüssigkeit verwandelt den kohlensauren Kalk des Wassers unter Austreibung der Kohlensäure ebenfalls in Chlorcalcium, welches seiner Leichtlöslichkeit wegen keinen Absatz bilden kann. Wenn nicht Vorkehrungen getroffen werden, daß der schwefelsaure Baryt vollständig rein gewonnen wird, so ist das von Duclos vorgeschlagene Verfahren seiner Kostspieligkeit wegen nicht anwendbar.

In England wird der schwefelsaure Baryt aus dem Witherit (natürlichem kohlensauren Baryt, BaO, CO_2) gefertigt; zu dem Ende wird das zerkleinerte Mineral in verdünnter Salzsäure gelöst und dann wie oben angegeben verfahren. Die Fabrikation des schwefelsauren Baryts aus dem Witherit ist kostspieliger als die aus Schwerspath, wenngleich diese im Ganzen wohlfeiler ist. Das aus Witherit gewonnene Barytweiß steht auch in der That höher im Preise und besitzt wesentliche Vorzüge. Es ist schöner und glänzender weiß und bleibt durchaus säurefrei, während das aus Schwerspath gewonnene Weiß stets säurehaltig ist, beim Stehen noch Säure entwickelt und hierdurch zersetzend auf das Bindemittel einwirken kann. Meist enthält das aus dem Schwerspath dargestellte Barytweiß 0,25 — 1,0 Proc. Schwefel, welcher sich bei der Fällung der Schwefelbariumlösung mit niederschlägt und zum Theil von kleinen Mengen von unterschwefligsaurem Baryt herrührt, zum Theil aber auch durch die gegenseitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure (letztere aus dem unterschwefligsauren Baryt) entstanden ist. Diese Beimengung von Schwefelmilch, welche in der Zertheilung und Verdünnung, in welcher sie sich befindet, an der Luft leicht schweflige Säure und nach Umständen Schwefelsäure bildet, macht das Präparat stets säurehaltig; es bildet sich Säure so lange von Neuem, als noch freier Schwefel darin enthalten ist.

Ein gewisser Grad der Entwässerung darf bei dem Barytweiß nicht über-

schritten werden; es mischt sich sonst schwierig wieder mit Wasser und verliert sowol an Deckkraft als an Feinheit. Im Handel findet es sich daher gewöhnlich in Teigform (Blanc fix en pâte) mit 25 — 30 Proc. Wasser.

§. 351.

Anwendung des Barytweiß.

Das Baryt- oder Permanentweiß hat in neuerer Zeit als Wasserfarbe bei der Tapeten-, Buntpapier- und Kartenfabrikation ausgedehnte Anwendung gefunden und scheint überhaupt für viele Zwecke ein Ersatzmittel von Bleiweiß und Zinkweiß werden zu wollen. Das blendende Weiß dieser Farbe ist durch kein anderes Material zu ersetzen; es ist indifferent gegen jede Einwirkung der Luft, der Sonne und der Temperatur, wird nicht durch schwefelwasserstoffhaltige Erhalationen gedunkelt und hat in mehreren Schichten dünn mit Leimlösung aufgetragen, eine Deckkraft, welche der des reinsten Kremserweiß am nächsten steht. Bei weit geringeren Herstellungskosten und dem niedrigern specifischen Gewichte ist der Preis kaum $^1/_3$ gegen den des Bleiweiß. Man wendet als Bindemittel an Leim oder Kleister, oder auch ein Gemenge von Kleister und Wasserglaslösung. Als Oelfarbe kann, wie Bd. I. p. 412 und 413 erwähnt worden ist, das Barytweiß keine Anwendung finden.

In der Papierfabrikation benutzt man das Permanentweiß als Zusatz zur Papiermasse anstatt des bisher gebräuchlichen China Clay (Porcellanerde, Kaolin, Lenzin). Auf 100 Pfd. Stoff verwendet man 15 Pfd. Barytweiß en pâte. Der Teig wird mit dem Alaun gemischt und nach der Harzseifenlösung in die Stoffmühle (neuere Benennung des Holländers) gegeben.

Man verwendet ferner das Barytweiß für sich oder mit Zinkweiß gemengt zum Appretiren der Baumwoll- und Leinzeuge und zur Anfertigung der Lackfarben. Anstatt der Knochenerde und des Zinnoxydes kann es zur Darstellung von Milchglas und Emaille Verwendung finden.

§. 352.

Andere Barytpräparate.

Das Barythydrat, entweder durch Zersetzen von Schwefelbarium mit Kupferoxyd oder durch Glühen von kohlensaurem Baryt mit Kohle erhalten, löst sich in Wasser zu einer ätzenden Flüssigkeit (Barytwasser) und verbindet sich mit Rohrzucker (nicht mit Krümel- und Schleimzucker) zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung, Baryt-Saccharat $C_{12}H_{11}O_{11}, BaO$. Diese Eigenschaft des Barythydrates hat man benutzt, um aus der Melasse

den krystallisirbaren Zucker abzuscheiden. Die von der übrigen Melasse abgeschiedene Zuckerbarytverbindung wird in Wasser zertheilt und durch Kohlensäure zersetzt; es bildet sich unlöslicher kohlensaurer Baryt, welcher wieder in Barythydrat übergeführt wird, und eine Lösung von reinem Rohrzucker. Anstatt des Barythydrates läßt sich zum Fällen des Rohrzuckers auch Schwefelbarium anwenden.

Die von Boussingault vorgeschlagene Methode der Anwendung des Aetzbaryts zur Isolirung des Sauerstoffes aus der atmosphärischen Luft ist im Großen auf einige Schwierigkeiten gestoßen, die sich aber vielleicht bei Wiederaufnahme der Versuche beseitigen ließen. Man leitet Luft über Baryt, der sich in einer rothglühenden Porcellanröhre befindet; der Sauerstoff der Luft wird von dem Baryt aufgenommen, welcher dadurch in Bariumsuperoxyd BaO_2 übergeht. Durch stärkeres Erhitzen zerfällt diese Verbindung wieder in Baryt und Sauerstoff. 10 Kilogrammen Baryt können der Theorie nach durch ihre Ueberoxydation und nachherige Desoxydation 730 Liter Sauerstoff geben; in der Praxis kann man jedoch nur auf 600 Liter rechnen.

Der chlorsaure Baryt liefert ein grünes Feuer von großer Schönheit und wird deshalb auch schon in der Kunstfeuerwerkerei benutzt. Der kohlensaure Baryt findet in England bei der Fabrikation vorzüglicher Sorten von Krystall- und Spiegelglas Anwendung; auch hat man ihn zur Zersetzung des schwefelsauren Natrons behufs der Sodafabrikation (vergl. Bd. II. p. 185) anzuwenden versucht.

Der Barytsalpeter (vergl. II. p. 63) und das Barytgelb (chromsaurer Baryt; vergl. Bd. I. p. 430) wurden bei anderer Gelegenheit beschrieben.

Das Ultramarin.

§. 353.

Geschichtliches und Allgemeines.

Das Ultramarin (bleu d'outremer) oder Transmarin, die bekannte blaue Farbe, so genannt, weil sie eine Waare war, die jenseits des Meeres geholt wurde, kommt schon im Anfang des 16. Jahrhunderts vor. Camillus Leonardus braucht die Benennung *Azurrum ultramarinum* bereits im Jahre 1502. In der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts lehrte Vannuccio Biringoccio die Fabrikation des ächten Ultramarins, welches er genau vom Kupferlasur unterscheidet. Es muß jedoch damals die beste Methode noch eine sehr umständliche, jedenfalls nur wenig bekannte ge-

wesen sein. Man findet angegeben, daß einem Apotheker **Pigna** in Modena das Geheimniß der Ultramarindarstellung ein großes Landgut eingetragen habe. **Alerius Pedemontanus** und **Hieronymus Ruscellai** scheinen die Ersten gewesen zu sein, welche das Verfahren bei der Darstellung des Ultramarins öffentlich beschrieben. In England und Frankreich glaubt man, daß die Bereitung des Ultramarins in England erfunden sei und daß ein Beamteter der ostindischen Compagnie aus Rache das Geheimniß verrathen habe.

Bis zu Anfang des laufenden Jahrhunderts kannte man kein anderes Ultramarin als das **natürliche**, aus dem Lapis lazuli, einem in verschiedenen Gegenden von China und in Thibet, außerdem in Sibirien und der Tartarei vorkommenden blauen Minerale, dargestellte. Der Lapis lazuli oder Lazulith enthält nach Analysen von

	L. Gmelin.	Varrentrapp.
Kieselsäure	49	45,50
Schwefelsäure	2	5,89
Thonerde	11	31,76
Natron	8	9,09
Kalk	16	3,52
Magnesia	2	—
Eisenoxyd	4	0,86
Schwefel	Spur	0,95
Wasser	Spur	0,12
Chlor	—	0,42

Das Mineral war so selten und kostbar, daß man von dem daraus dargestellten Ultramarin in ganz Europa vielleicht kaum vier Pfund jährlich im Werth von 2500 fl. verbrauchte. Der hohe Preis hatte aber nicht nur in der Seltenheit des Lazuliths, sondern auch zum großen Theile in der höchst langwierigen und mühsamen Darstellungsart seinen Grund. Es wurde der Lasurstein in haselnußgroße Stücke zerschlagen, diese mit lauwarmem Wasser gewaschen und in einem Schmelztiegel bis zum Glühen erhitzt und dann in kaltes mit Essig angesäuertes Wasser geworfen. Diese Operation wurde sechs bis zehn mal wiederholt. Der dadurch mürbe gemachte Lasurstein ward gepulvert, das Pulver gesiebt, auf einem Reibsteine mit Wasser, Honig und Drachenblut gerieben, darauf mit Lauge — einem wässerigen Auszuge von Weinrebenasche — behandelt, getrocknet, mit einem Gemisch von Terpentin, Colophonium, gelbem Wachs und Leinöl geschmolzen und aus der so erhaltenen Masse das Ultramarin durch Auswaschen gewonnen. Die Menge des Ultramarins, welche man auf diese Weise erhielt, richtete sich nach der Reinheit des Lasursteines. Nach einigen Angaben erhielt man aus 100 Th.

Lasurstein nur 2—3 Th., nach andern dagegen im Durchschnitte bis zu 25 Th. Ultramarin.

Clément und Désormes fanden in dem aus dem Lasurstein dargestellten Ultramarin:

Kieselsäure	35,8
Thonerde	34,8
Natron	23,2
kohlensauren Kalk	3,1
Schwefel	3,1

§. 354.

So lange das Ultramarin nicht künstlich erzeugt werden konnte, hatte es in technischer Hinsicht nur untergeordnete Wichtigkeit. Nachdem es aber der Chemie gelungen, die Bestandtheile des Lasursteines durch die Analyse zu ermitteln und den synthetischen Weg zu bezeichnen, auf welchem dasselbe in jeder beliebigen Menge dargestellt werden kann, hat sich der Verbrauch des Ultramarins auf mehr als 100,000 Ctr. jährlich gehoben. Die künstliche Darstellung des Ultramarins — von v. Liebig die Krone von allen Entdeckungen der Mineralchemie in Beziehung auf die künstliche Darstellung von Mineralien genannt — bildet einen wichtigen Abschnitt in der Geschichte der Industrie und für Deutschland insbesondere einen um so interessanteren, als deutsche Wissenschaft und deutscher Unternehmungsgeist in ihr eine hohe und ehrenhafte Stellung einnehmen.

Die chemische Analyse hatte in dem aus dem Lasurstein dargestellten Ultramarin außer Spuren von Eisen nur Thonerde, Kieselerde, Natron und Schwefel gefunden, keineswegs aber darin einen Körper nachgewiesen, welchem man die blaue Farbe zuschreiben konnte.

Es war im Jahre 1814, als der französische Techniker Tassaërt zu St. Gobin in den Sodaöfen der weltberühmten Spiegelfabrik eine blaue Substanz wahrnahm, welche bei näherer Untersuchung als wirkliches Ultramarin erkannt wurde [1]). Von jener Zeit an wurden mehrere Beobachtungen ähnlicher Art, so von Hermann in Schönebeck, gemacht, wodurch die Ultramarinbildung unter denselben Umständen sich bestätigte. Kuhlmann in Lille fand sogar in einem Ofen, der zum Calciniren von Glaubersalz diente, zwischen den Ziegeln der Mauer Ultramarin stellenweise eingesprengt, so oft der Ofen reparirt wurde. Das Ultramarin befand sich immer in der Mitte braunrother Krystalle von Schwefelnatrium, was zu beweisen schien, daß die

[1]) Ultramarin macht überhaupt einen nicht selten vorkommenden Bestandtheil der rohen Soda aus; vergleiche Brown's Analysen der rohen Soda Bd. II. p. 177.

Bildung von Schwefelnatrium der Erzeugung des Ultramarins vorangehe. Ob dagegen die blaue Masse, welche Goethe schon im Jahre 1787 auf seiner Reise in Italien, während seines Aufenthaltes in Palermo, als ein Feuererzeugniß der sicilischen Kalköfen beschreibt und als Lapis lazuli von den dortigen Künstlern zum Ausschmücken von Altären u. s. w. gebraucht wurde, in der That Ultramarin gewesen ist, wollen wir dahingestellt sein lassen.

Aus den erwähnten Beobachtungen schloß man mit Recht, daß es möglich sein werde, aus gewöhnlichem Thon, Natron und Schwefel Ultramarin zu erzeugen. Die Société d'encouragement pour l'industrie nationale in Paris setzte einen Preis von 5000 Frcs. auf die künstliche Bereitung des Ultramarins. Diesen Preis gewann Guimet, der 1834 auf der Pariser Gewerbeausstellung zum ersten Male mit seinem Producte auftrat. Guimet [1]) machte sein Verfahren nicht bekannt und gewann, da er die Unze seines Fabrikates zu 25 Frcs. verkaufte, unermeßliche Summen. Kurze Zeit nachher sank der Preis des Ultramarins auf 30 — 40 Frcs. das Kilogramm.

Auch Chr. Gmelin's (in Tübingen) Bemühungen waren von glücklichem Erfolge gekrönt. Nach Art der deutschen Gelehrten, welche es häufig verschmähen, ihre Erfindungen auszubeuten, veröffentlichte Gmelin sein Verfahren [2]), welches wesentlich darin bestand, reines Kieselsäure- und Thonerdehydrat darzustellen und von der Kieselerde so viel in Aetznatronlauge aufzulösen, als sich darin auflösen kann. Hierauf nahm er auf 72 Th. dieser Kieselerde (im wasserfreien Zustande berechnet) 70 Th. Thonerde, fügte diese letztere zu dem kieselsauren Natron und dampfte das Ganze unter beständigem Umrühren so weit ab, bis der Rückstand ein feuchtes Pulver darstellte. Diese farblose Mischung von Kieselerde, Thonerde und Natron war nun die Grundlage des Ultramarins, welche blau gefärbt werden mußte. Das Blaufärben geschah durch Zusammenreiben der farblosen Masse mit einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelblumen und calcinirter Soda und Glühen des Gemenges in einem verschlossenen Tiegel. Es wurden dabei bald schmutzig gelbgrüne, bald bläulichgrüne Massen erhalten, welche sämmtlich beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von schwefliger Säure in blaues Ultramarin übergingen. Nach und nach wurde die ursprüngliche Methode Gmelin's

---

[1]) Der eigentliche Entdecker des künstlichen Ultramarins scheint indessen nicht Guimet, sondern Tunel gewesen zu sein. Vergleiche Beilage zur Allgemeinen Zeitung vom 4. April 1828.

[2]) Journ. für techn. u. ökon. Chemie (1828) II. p. 407; III. p. 379.

abgeändert und dadurch praktischer und billiger. So konnte bereits im Jahre 1834 Leverkus in Wermelskirchen seine Fabrik einrichten.

Von großer Bedeutung für das Emporkommen der deutschen Ultramarinfabrikation war folgende gelegentliche Bemerkung von Dumas in seinem Handbuche der angewandten Chemie [1]: „Es ist keinem Zweifel unterworfen, daß man aus Kieselerde, Thonerde und Schwefelnatrium künstliches Ultramarin herzustellen im Stande ist. Es scheint, daß man hierzu ein Polysulfuret anwenden müsse. Die in Sodaöfen gemachten Erfahrungen beweisen, daß man mit dem Thone der Ziegelsteine ein Resultat erhalten kann; darauf müssen demnach die Chemiker vorzüglich ihre Aufmerksamkeit richten. Wäre man wirklich im Stande, aus gemeinem Thone und Schwefelnatrium Ultramarin zu bereiten, so würde dies die schönste, dauerhafteste und wohlfeilste blaue Farbe sein, welche man bisjetzt kennt." Prof. Friedrich Engelhart war der Herausgeber der deutschen Ausgabe des Dumas'schen Handbuches und wurde durch die erwähnte Bemerkung veranlaßt, Versuche über Ultramarinbereitung anzustellen. Der Tod überraschte ihn, ehe er zu einem befriedigenden Resultate gelangt war. Sein Assistent und Nachfolger Thomas Leykauf setzte die begonnenen Versuche fort und war, nachdem er sich mit dem Techniker Heine und dem Kaufmann Zeltner verbunden hatte, so glücklich, Ultramarin in jeder beliebigen Menge aus Thon, Glaubersalz, Schwefel und Kohle darzustellen. Im Jahre 1838 entstand die Nürnberger Ultramarinfabrik, die ihres Gleichen, was Größe des Geschäftsbetriebes anbelangt, nicht hat. Nicht lange Zeit nachher stellte auch die Meißner Porcellanfabrik unter Kötttig's Leitung Ultramarin dar. Seitdem entstanden Fabriken in allen Gegenden Deutschlands und die Fabrikation nahm so mächtig zu, daß Frankreich bei weitem überflügelt wurde.

§. 355.

Darstellung des Ultramarins.

Gegenwärtig wird allgemein das Ultramarin unter Mithülfe des Feuers dargestellt. Eine Ultramarinbildung auf nassem Wege ist zwar im Kleinen ausgeführt worden, im Großen jedoch vor der Hand nicht möglich. Als Ausgangspunkt der im Detail noch nicht veröffentlichten Versuche zur Darstellung von Ultramarin unter Mitwirkung von Wasser diente der Natronalaun, eine Substanz, die vielleicht auch die Grundlage einer rationellen Ultramarinfabrikation der Zukunft bilden wird.

Die jetzt übliche empirische Fabrikation zerfällt in zwei Hauptarbeiten:

[1]) Dumas, Handbuch d. angewandten Chemie, Bd. II. p. 436.

I. in die Darstellung des grünen Ultramarins und II. in die Ueberführung desselben in das blaue Ultramarin.

§. 356.
Rohmaterialien.

Die Rohstoffe sind: 1) ein möglichst eisenfreies Thonerdesilicat, am besten Porcellanerde, 2) calcinirtes Glaubersalz, 3) calcinirte Soda, 4) Schwefelnatrium (als Nebenproduct der Fabrikation), 5) Schwefel, 6) Holzkohlen- oder Steinkohlenpulver.

Als Thonerdesilicat verwendet man Porcellanthon oder eine weiße Thonart, deren Zusammensetzung von der der Porcellanerde nicht sehr abweicht. Geringe Beimengungen von Kalk und Magnesia sind nicht schädlich; der Eisenoxydgehalt soll nicht über 1 Proc. betragen. Die Ultramarinfabrik in Meißen verarbeitet Porcellanerde von Seilitz bei Meißen, die nürnberger Fabrik zum Theil Porcellanthon von Tirschenreuth in der Oberpfalz. Die weiße Porcellanerde wurde anstatt der reinen Thonerde und der reinen Kieselerde in die Ultramarinfabrikation von Robiquet eingeführt. Der zur Herstellung des Ultramarins sich eignende Thon soll möglichst nach der Formel $3 Al_2 O_3, 4 SiO_3$ zusammengesetzt sein; ob die Kieselerde darin vollständig in Gestalt von Silicat oder zum Theil frei enthalten ist, scheint gleichgültig zu sein. Hat auch der Thon in Folge beigemengten Sandes die angegebene Zusammensetzung nicht, so erhält er dieselbe doch durch das Schlämmen, welches genau auf dieselbe Weise wie in der Porcellanfabrikation ausgeführt wird. Der geschlämmte Thon wird getrocknet und nach dem Trocknen geglüht, wodurch der Thon mürbe und spröde wird, die Eigenschaft verliert, schmierig und fett zu sein, und sich nun leicht durch Pochwerke und Quetschwerke pulvern läßt.

Das Glaubersalz, in der Ultramarinbereitung zuerst von Leykauf in Nürnberg angewendet, darf keine freie Säure enthalten und muß frei von Blei und möglichst frei von Eisen sein. Hat das zur Verfügung stehende Glaubersalz diese Eigenschaften nicht, so löst man es in Wasser, neutralisirt die freie Säure mit Kalkmilch, wobei zugleich das Eisenoxyd gefällt wird, decantirt nach dem Absetzenlassen die klaren Laugen und läßt krystallisiren und entwässert die Krystalle auf der vertieften Sohle eines Flammenofens oder eisernen Kessels. Oder man dampft die Lauge, ohne sie krystallisiren zu lassen, unter fortwährendem Nachgießen von frischer Lauge ab, um durch Soggen (Bd. II. p. 145) wasserfreies Glaubersalz zu gewinnen, das herausgekrückt und getrocknet wird. Das so erhaltene Product wird in Quetschmühlen zerquetscht und gesiebt.

Die calcinirte Soda findet, wie sie von den Sodafabriken geliefert wird, Anwendung; sie wird ebenso wie das Glaubersalz zerdrückt und im gesiebten Zustande aufbewahrt.

Das Schwefelnatrium (bei der Anwendung als Natriummonosulfuret NaS in Anwendung gebracht) tritt in der Regel als Nebenproduct der Fabrikation auf und wird entweder in flüssiger Form oder eingetrocknet und pulverisirt angewendet.

Den Schwefel wendet man in Form von Stangenschwefel an; er wird als staubförmiges Pulver vorräthig gehalten.

Die Kohle, welche zur Entfernung des Sauerstoffs dient, wurde in die Ultramarinfabrikation von Leykauf eingeführt; man wendet sie an in Gestalt von Holzkohle oder Steinkohle; von letzterer benutzt man nur backende, wenig Asche hinterlassende. Beide Kohlenarten werden vor ihrer Anwendung in ein feines Pulver verwandelt. Zu diesem Behufe bedient man sich entweder der Pulverisirtrommeln wie in der Schießpulverfabrikation (Bd. II. p. 84) oder man mahlt die Kohle in Sandstein- oder Granitmühlen mit Wasser, bis sie in einen feinen Schlamm verwandelt worden ist, welcher nach dem Trocknen zerdrückt und gesiebt wird.

§. 357.

I. Herstellung des grünen Ultramarins.

Bei der Herstellung des Satzes ist sowol das Verhältniß der Materialien, als auch eine höchst innige Mengung von großer Wichtigkeit. Bei der Anwendung von trocknen Materialien verfährt man auf die Weise, daß man die Stoffe in kleinen Quantitäten zusammenwiegt, sie dann in kleinen Trögen hin- und herschaufelt, durch Siebe siebt und das Verschaufeln und Sieben mehrmals wiederholt. Dort, wo Lösungen von Glaubersalz, Soda und Schwefelnatrium angewendet werden, wird in die Lösung der Porcellanthon gebracht und das Ganze zur Trockne eingedunstet. Manchmal wird demselben auch das Kohlenpulver zugegeben. Das trockne Gemisch wird in einem Flammenofen schwach geglüht, hierauf gepulvert und durch Schaufeln und Sieben das Pulver möglichst gleichförmig gemacht.

Die Verhältnisse, in welchen die Rohmaterialien gemengt werden, sind sehr verschieden; in jedem Falle muß

1) Natron als Glaubersalz oder Soda in solcher Menge in die Mischung eintreten, daß durch das Natron die Hälfte der Kieselsäure des Thons gesättigt werden kann;

2) noch so viel Natron neben Schwefel vorhanden sein, um eine gewisse Menge Natriumbi- oder -polysulfuret zu bilden;

3) noch Schwefel und Natrium als Natriummonosulfuret in dem Gemisch übrig bleiben, nachdem man vom ganzen Gemenge so viel grünen Ultramarin, wie sich dessen Zusammensetzung nach den neueren Analysen ergeben hat, abgezogen hat, als die in der Mischung vorhandene Kieselerde und Thonerde zu bilden vermögen.

Die Ultramarinfabriken Frankreichs verwenden als Natronsalz nur Soda, die deutschen Fabriken dagegen nur Glaubersalz oder ein Gemenge von Glaubersalz und Soda. Bei Anwendung von Glaubersalz wird mehr Kohle und kein Schwefel, bei Anwendung von Soda wenig Kohle und viel Schwefel angewendet; es ist daher klar, daß die deutschen Fabriken im Ganzen etwas wohlfeiler arbeiten.

Als Norm für Mischungen können nach Gentele folgende drei Mischungen gelten:

	I.	II.	III.
Porcellanthon (wasserfrei)	100	100	100
calcinirt. Glaubersalz	83—100	—	41
calcinirte Soda	—	100	41
Kohle	17	12	17
Schwefel	—	60	13

100 Th. calcinirter Soda werden durch 80 Th. calcinirtes Glaubersalz, 100 Th. des letzteren durch 60 Th. trockenes Schwefelnatrium ersetzt.

§. 358.

Das Glühen des Satzes. Der Satz, der in der Regel in größeren Mengen dargestellt und im Vorrath aufbewahrt wird, kommt in Chamottetiegel, in welche er mit passenden Holzkeulen eingestampft wird. Das Erhitzen geschieht in Oefen, deren Construction der der kleinen Porcellanöfen ähnlich ist, bei erforderlicher hoher und gleichförmiger Temperatur und möglichst gehindertem Luftzutritte. Die Temperatur, welche den Glühgefäßen nach und nach ertheilt wird, streift an helle Rothglühhitze oder angehende Weißglühhitze. Die Dauer eines Brandes variirt von 7—10 Stunden. Man läßt den Ofen verschlossen erkalten. Der Inhalt der Tiegel erscheint als eine gesinterte Masse von grauem, oft gelbgrünem Ansehen; er wird wiederholt abgewässert. Das so erhaltene Ultramarin ist eine lockere, schwammige, aus kleinen und großen porösen Stücken bestehende Masse, die auf Mühlen bis zur äußersten Feinheit gemahlen wird; das Pulver wird gewaschen und nach dem Waschen getrocknet. Nachdem das Product noch in

Quetschmühlen trocken gerieben und durch Haarsiebe geschlagen wurde, ist es als grünes Ultramarin sowol zum Verkauf, als auch zur Ueberführung in blaues Ultramarin anwendbar.

Das grüne Ultramarin zeigte sich zusammengesetzt aus:

	nach Stölzel (1855) A.		nach Elsner (1844) B.
Thonerde	30,11		30,00
Eisen	0,49 (Eisenoxyd	0,7)	0,90 Eisenoxyd
Calcium	0,45		—
Natrium	19,09 (Natron	25,73)	25,50 Natron
Kieselerde	37,46		39,90
Schwefelsäure	0,76		0,40
Schwefel	6,08		4,60
Chlor	0,37		
Magnesia, Kali, Phosphorsäure	Spuren		
	94,81		
Sauerstoff	5,19		
	100,00	(101,66)	101,30

A war aus einer Ultramarinfabrik in Kaiserslautern, B nürnberger grünes Ultramarin.

Gentele fand ferner in Ultramaringrün:

		aus Nürnberg	aus B . . .
Säuren	Schwefel	3,62	3,114
	Schwefelwasserstoff	2,99	3,199
	Schwefelsäure	0,59	0,718
	Kieselsäure	37,82	39,524
Basen	Thonerde	29,39	30,476
	Eisenoxyd	1,40	0,857
	Kalk	1,13	1,346
	Natron	25,30	23,036
		101,80	102,27

Das grüne Ultramarin hat als grüne Farbe im Ganzen noch einen untergeordneten Werth, indem es an Schönheit der Nüance den meisten Kupferfarben nachsteht.

§. 359.

II. Ueberführung des Ultramaringrüns in Ultramarinblau.

Die Ueberführung des grünen Ultramarins in blaues kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden und bietet keine Schwierigkeit dar, gegenwärtig findet aber allgemein diese Ueberführung durch Rösten mit Schwefel bei niedriger Temperatur und unter Luftzutritt statt, so daß der Schwefel zu

schwefliger Säure verbrennen kann, wobei zugleich ein Theil des Natriums sich oxydirt, welches dann aus dem blauen Ultramarin als schwefelsaures Natron ausgezogen wird. Der im grünen Ultramarin enthaltene Schwefel bleibt jedoch nur mit weniger Natrium verbunden, vollständig zurück.

Leitet man trocknes und salzsäurefreies Chlorgas über erhitztes grünes Ultramarin, so geht dasselbe in wenigen Augenblicken in Ultramarinblau über. Es entweicht kein Chlorschwefel, es bildet sich blos Chlornatrium; auch hier wird demnach blos Natrium entzogen, aller Schwefel bleibt in dem blauen Ultramarin zurück; das Natriummonosulfuret des grünen Ultramarins ist dadurch in Polysulfuret übergegangen. Dieser Versuch ist vollkommen geeignet, die Wirkung des Schwefels bei dem Blaubrennen des Ultramarins zu erklären.

Bei dem in den deutschen Ultramarinfabriken üblichen Röstverfahren wendet man kleine, über einem Feuerraume fest eingemauerte Cylinder an, deren hinterer Boden mit einer Oeffnung versehen ist, in welche die Axe einer Flügelwelle gesteckt werden kann. Der vordere Theil läßt sich leicht hinwegnehmen; dieser Theil hat eine Oeffnung für die durchgehende Axe der Flügelwelle, eine kleine Oeffnung unten und eine größere oben, zum Eintragen des Schwefels dienend, welche beide mit Riegeln verschlossen werden können. An der obern Seite des Cylinders befindet sich noch eine weitere kleine Oeffnung zum Austreten der schwefligen Säure. Der Cylinder wird mit der Flügelwelle versehen, mit 25 — 30 Pfd. grünem Ultramarin beschickt, verschlossen und in dem Ofen erhitzt. Von Zeit zu Zeit werden die Flügel gedreht, um das Ultramarin gleichmäßig zu erhitzen. Nachdem der Inhalt des Cylinders so weit erhitzt worden ist, daß eine Probe des in die Oeffnung geworfenen Schwefels sich von selbst entzündet, mäßigt man das Feuer, wirft alsdann in den Cylinder 1 Pfd. Schwefelpulver, dreht die Flügelwelle und läßt die Füllöffnung offen, damit der Schwefel verbrennen kann. Man dreht langsamer, bis keine Schwefeldämpfe mehr entweichen. Dieselbe Behandlung mit Schwefel wird so lange wiederholt, bis eine herausgenommene Probe die höchste Reinheit und Intensität der blauen Farbe zeigt. In einigen Fabriken beendigt man das Fertigrösten nicht auf einmal, sondern man laugt das Product, ehe es ganz blau geworden ist, noch einmal aus, mahlt, knetet und siebt es; es wird dadurch eine gleichförmigere Bläuung erzielt, weil keine Körner verbleiben können, welche inwendig grünlicher wären als außen. Die blaugebrannten Ultramarine sind dann erst Handelswaare, wenn sie nochmals ausgelaugt, getrocknet und gesiebt worden sind. Die helleren Sorten werden meist durch weiße Zusätze erzeugt.

§. 360.

Nach dem französischen Röstverfahren wendet man eine Art gemauerter Muffelöfen oder solche Herdöfen an, in welche die Flamme der Heizung nicht eintreten kann. Das Ultramarin wird auf dem Herde in einer 1½ — 2 Zoll hohen Schicht gleichmäßig ausgebreitet und so lange unter Verschluß der Thüre erhitzt, bis hineingeworfener Schwefel sogleich zu brennen beginnt. Man wirft eine Schaufel voll Schwefelpulver auf und läßt dasselbe unter Umrühren mit einer eisernen Krücke verbrennen. Diese Operation wird wiederholt, bis die Nüance und Intensität der blauen Farbe nicht mehr zunimmt.

Es ist noch nicht entschieden, ob die deutsche (nürnberger) Methode des Blaubrennens in Cylindern oder die französische auf Herden den Vorzug verdiene. Bei letzterer Methode, wo man das Ultramaringrün in einer Art Backofen, dessen Herd von unten geheizt wird, erhitzt und mit Schwefelblau brennt, ist die Wirkung eine schnellere, weil viel größere Berührungsflächen vorhanden sind als bei ersterer Methode. Aber bei jedem dieser Verfahren geht noch viel schweflige Säure verloren; dieser Verlust ist so bedeutend, daß die Ultramarinfabriken durch geeignete Verbindung ihrer Röstöfen mit Bleikammern große Mengen von Schwefelsäure erzeugen können, während gegenwärtig die entweichende schweflige Säure der Fabrik selbst und der Umgegend lästig wird. Mit der so gewonnenen Schwefelsäure könnten die Ultramarinfabriken einen großen Theil ihres Glaubersalzes selbst darstellen.

Ob praktische Anwendung von dem Chlor gemacht werden kann, welches bei geringer Hitze vom grünen Ultramarin schnell absorbirt wird und dasselbe in blaues umwandelt, muß die Zukunft lehren. Da aber dem grünen Ultramarin nur einige Procente Natrium entzogen zu werden brauchen, so gewährt diese Methode bei billigen Preisen der Salzsäure vielleicht Vortheile, weil dabei auch Brennmaterialersparniß zu erwarten ist.

Wenn man das blaue Ultramarin durch Verdrängung auslaugt, so lassen sich ziemlich concentrirte Glaubersalzlösungen erhalten, welche in der Fabrikation Anwendung finden können, nachdem man das Eisen daraus durch Kalk entfernt hat. Das Ultramarin nimmt beim Blaubrennen mit Schwefel zwar an Gewicht zu, beim Auswaschen aber im Ganzen nur einige Procente ab.

Beim nachlässigen Auswaschen backt das Ultramarin in den Fässern, in denen es aufbewahrt wird, nach und nach wieder zusammen.

Das letzte Präpariren des Ultramarins geschieht auf der granitnen Präparirmühle mit Bodenstein und Laufer von 4 — 5 Fuß Durchmesser. Die fein geriebene Farbe wird nun noch geschlämmt und die verschiedenen

Schlämmwasser in Bottiche von Nr. 00, 0, 1, 2, 3 u. s. w. abgelassen, woraus die verschiedenen Sorten Farbe gewonnen werden. Während des Schlämmens geht auch das Versetzen der hellern Sorten des Ultramarins mit Porcellanthon vor sich. Die breiige Masse von geschlämmtem Ultramarin wird in hanfene Säcke gebracht und ausgepreßt und nach dem Auspressen auf Horden in geheizten Räumen getrocknet. Die getrocknete Masse wird gesiebt.

§. 361.

Theorie der Ultramarinfabrikation.

Das Ultramarinblau wurde früher schon einige mal, besonders aber in der neueren Zeit häufig analysirt. Daß die erhaltenen Resultate nicht genau miteinander übereinstimmen, liegt, wie Wilkens richtig bemerkt, daran, daß man zu den Analysen meist ein Muster Ultramarin nahm, wie es die Fabrik lieferte, und dessen Bestandtheile bestimmte, gleichviel, ob der Arbeiter das Fabrikat mehr oder weniger vollständig ausgewaschen, ob er besser oder schlechter entschwefelt hat. Ferner ist dem Analytiker in den meisten Fällen nicht bekannt, ob ihm ein reines oder ein mit Porcellanthon versetztes Ultramarin zur Untersuchung vorliegt.

Die angestellten Analysen lassen indessen auf alle Fälle die Mengen der wesentlichen Bestandtheile des Ultramarinblau deutlich erkennen. Es seien im Folgenden einige derselben angeführt.

	Wagner (1847) Meißner Ultramarin Nr. 1.	Elsner (1844) Nürnberger Ultramarin.
Thonerde	23,62	30,0
Eisenoryd	0,53	0,9
Natron	21,63	25,5
Schwefel	7,24	4,6
Schwefelsäure	3,62	0,4
Kalk	0,17	—
Kieselerde	44,7	39,9
	103,53	101,3
	minus 3,62 Sauerstoff	
	99,91	

	Stölzel (1855) Ultramarinblau aus Kaiserslautern.
Thonerde	31,18
Eisen	0,50 (Eisenoryd 0,71)
Kalk	0,44
Natrium	11,10 (Natron 14,96)
Kieselerde	38,11
Schwefelsäure	3,54
Schwefel	4,52

Chlor	0,91	
Magnesia, Kali, Phosphorsäure	Spuren	
	90,30	97,08
Sauerstoff	9,70	2,92
	100,00	100,00

Breunlin (1856) fand in blauem und grünem Ultramarin mit besonderer Berücksichtigung des Schwefels (S *a*), der sich beim Uebergießen des Ultramarins mit Salzsäure als Schwefelwasserstoff, und dessen (S *b*), der sich als Schwefelmilch ausscheidet, nach Abzug der als Verunreinigungen zu betrachtenden Substanzen (Eisenoxyd, schwefelsaurer Kalk, Thon):

<table>
<tr><th></th><th></th><th>I.</th><th>II.</th><th>III.</th><th>IV.</th><th>V.</th><th>VI.</th><th>VII.</th></tr>
<tr><td>Kieselerde</td><td></td><td>39,69</td><td>42,97</td><td>40,81</td><td>39,25</td><td>39,37</td><td>40,34</td><td>40,38</td></tr>
<tr><td>Thonerde</td><td></td><td>31,82</td><td>25,41</td><td>30,17</td><td>27,97</td><td>26,97</td><td>28,87</td><td>29,44</td></tr>
<tr><td>Natron</td><td></td><td>15,81</td><td>17,10</td><td>20,40</td><td>22,66</td><td>18,51</td><td>17,69</td><td>14,45</td></tr>
<tr><td>Natrium</td><td></td><td>3,03</td><td>3,34</td><td>2,02</td><td>2,28</td><td>3,43</td><td>5,56</td><td>5,76</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Schwefel</td><td>a</td><td>2,11</td><td>2,31</td><td>1,40</td><td>1,56</td><td>2,38</td><td rowspan="2">7,54</td><td rowspan="2">9,97</td></tr>
<tr><td>b</td><td>7,54</td><td>8,87</td><td>5,20</td><td>6,28</td><td>9,34</td></tr>
</table>

I — V war blaues, VI und VII grünes Ultramarin.

Wilkens (1856) erhielt bei der Analyse von fünf von ihm selbst aus verschiedenen Thonsorten bereiteten Ultramarinen (bei Nichtberücksichtigung der unwesentlichen Bestandtheile Sand, Thon, Eisenoxyd, Kalk, Kali, Magnesia, Schwefelsäure, Chlor) folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselerde	40,25	39,39	40,19	39,10	38,93
Thonerde	26,62	26,40	25,85	26,72	25,87
Schwefel	13,42	12,69	13,27	12,35	13,91
Natron	19,89	21,52	20,69	21,83	21,27

Gentele (1856) fand endlich bei der Analyse folgender Ultramarinsorten:

		D.	E.	H.	I.
Säuren	Schwefel	5,80	5,90	6,61	6,63
	Schwefelwasserstoff	1,12	0,93	1,33	0,87
	Schwefelsäure	0,96	2,52	3,13	2,70
	Kieselsäure	39,59	36,91	40,42	38,28
Basen	Thonerde	31,31	29,17	25,83	31,90
	Eisenoxyd	1,41	1,01	1,08	0,69
	Kalk	1,27	0,60	1,17	1,01
	Natron	17,02	21,25	20,73	20,11

D war blaues Ultramarin, aus dem grünen (p. 548) durch Behandeln mit Chlor dargestellt, E eine dunkle Sorte Nürnberger Ultramarin, H Meißner Lasursteinblau Nr. I, I Ultramarinblau von Alexanderthal bei Coburg.

§. 362.

Seit dem Bekanntsein des Ultramarins haben sich die Chemiker mit der Frage beschäftigt, auf welche Weise in dem Ultramarin die Atome gruppirt seien, welche Verbindung namentlich die blaue Färbung bewirke. Marggraf war der Erste, der diese Frage zu beantworten versuchte; im Jahre 1758 widerlegte er die damals verbreitete Ansicht, daß der Lasurstein Kupfer enthalte und daß dieses die Ursache der Färbung sei; da die Analyse ihm Eisenoxyd ergab, so erklärte er das Eisen in dem Ultramarin für das färbende Princip. Guyton-Morveau schrieb die Farbe dem Schwefeleisen zu, eine Ansicht, die bis auf die neuere Zeit von den meisten Chemikern angenommen wurde, obgleich ihr mehrere, namentlich Brunner, entgegentraten. Wenn nun gleich alle Analysen des Ultramarins einen Eisengehalt anzeigen, so ist es doch Thatsache, daß die meisten Ultramarinfabrikanten nach eisenfreiem Thone und Glaubersalz trachten, es hat daher — wie Stölzel bemerkt — etwas Gezwungenes anzunehmen, daß der in den Materialien zufällige geringe Eisengehalt die Farbe bedingen solle. In neuerer Zeit hat man auch mit vollkommen eisenfreien Substanzen Ultramarin dargestellt. Man zählt deshalb gegenwärtig die geringe Menge Eisen zu den unwesentlichen Bestandtheilen des Ultramarins.

Alle Chemiker sind darüber einig, daß bei der Feststellung einer rationellen Formel des Ultramarins nur vier Substanzen, nämlich Kieselerde, Thonerde, Natron und Schwefel in Betracht zu ziehen seien, über die rationelle Formel selbst und über die Theorie der Bildung des Ultramarins, namentlich der Ueberführung des grünen in blaues, herrscht dagegen keine Uebereinstimmung, obgleich die in neuerer Zeit ausgesprochenen Ansichten bei weitem nicht mehr so divergiren, als die frühern.

Nach Breunlin wäre, abgesehen von der an Kalk gebundenen unwesentlichen Schwefelsäure, aller Schwefel in dem Ultramarin als Natriumpolysulfuret, und alles Natron und alle Thonerde (mit Ausnahme von der im beigemengten Thon) an Kieselerde gebunden und zwar, wie sich aus den Sauerstoffverhältnissen ergiebt, zu SiO_3, $2\,NaO + SiO_3$, $2\,Al_2\,O_3$. In dem Ultramarinblau ist dieses Doppelsilicat mit Natriumpentasulfuret (NaS_5), in dem Ultramaringrün mit Natriumbisulfuret (NaS_2) vereinigt. Aus dem Sauerstoffverhältniß des Natrons im Doppelsilicat zu dem im Polysulfuret des Natriums, letzteres als Natron berechnet, enthaltenen, ergiebt sich, daß

im Ultramarinblau 2 (SiO_3, $2\,NaO + SiO_3$, $2\,Al_2\,O_3$) auf NaS_5 } komme.
„ Ultramaringrün 1 (SiO_3, $2\,NaO + SiO_3$, $2\,Al_2\,O_3$) auf NaS_2 }

Das so zusammengesetzte Silicat ist am ähnlichsten dem Nephelin, dem-

nächst dem Nosean, Hauyn und Sodalith. Den vorstehenden Formeln entsprechen folgende Procentgehalte:

	Ultramaringrün.	Ultramarinblau.
Kieselerde	38,21	38,59
Thonerde	28,90	29,19
Natron	17,43	17,60
Natrium	6,46	3,27
Schwefel, als SH sich ausscheidend	9,00	2,27
Schwefel, als Schwefelmilch „		9,08

§. 363.

Nach der Ansicht von Wilkens ist das grüne Ultramarin, welches der Bildung von blauem stets vorangeht, eine reine Schwefelnatriumverbindung, das blaue Ultramarin dagegen eine Schwefelnatriumverbindung und eine Verbindung von unterschwefligsaurem Natron. Nach der procentischen Zusammensetzung könnte das blaue Ultramarin bestehen aus:

2 Aequiv. kieselsaurer Thonerde	(Al_2O_3, SiO_3)	193,4	33,5
1 „ kieselsaurer Thonerde	$(Al_2O_3, 3SiO_3)$	187,3	32,5
1 „ unterschwefligsaur. Natrons	(NaO, S_2O_2)	79,0	13,7
3 „ Schwefelnatrium	(NaS)	117,0	20,3
		576,7	100,0

Die Formel des blauen Ultramarins wäre demnach:

$$2(Al_2O_3, SiO_3) + Al_2O_3, 3SiO_3 + NaO, S_2O_2 + 3NaS.$$

Ultramarin wird bekanntlich beim Uebergießen mit Salzsäure unter Zersetzung entfärbt, wobei Schwefelwasserstoffentwickelung und Abscheidung von Schwefelmilch stattfindet. Aus der Bildung von letzterer glaubte man mit Bestimmtheit auf das Vorhandensein eines Polysulfurets in dem Ultramarin schließen zu dürfen. Wilkens interpretirt nun die Schwefelabscheidung auf folgende Weise. In Uebereinstimmung mit Breunlin fand er, daß auf 1 Aequiv. Schwefelwasserstoff sich 4 Aequiv. Schwefel ausscheiden (nach Breunlin:

Natriumpentasulfuret $NaS_5 + ClH = SH + 4S + KCl$):

Unterschwefligsaures Natron	NaO, S_2O_2	geben	Chlornatrium $4 NaCl$
Natriummonosulfuret	$3 NaS$		Schwefelmilch $4 S$
Salzsäure	$4 ClH$		Schwefelwasserstoff SH
			Wasser $3 HO$

wobei 1 Aequiv. Schwefelmilch von der Zersetzung der unterschwefligen Säure, 3 Aequiv. dagegen von der Reaction der schwefligen Säure auf Schwefelwasserstoff $(SO_2 + 3SH = 3S + 2HO + HS)$ herrühren.

Auch Habich betrachtet die blaue Färbung des Ultramarins als wesent-

lich auf Schwefelnatrium und einer Sauerstoffverbindung des Schwefels beruhend, eine Ansicht, die von Gentele nicht getheilt wird, welcher annimmt, daß das färbende Princip im Ultramaringrün eine kleine Menge blauen Ultramarins und ein Einfach-Schwefelmetall sei, das Färbende im Ultramarinblau sei aber ein Polysulfuret (NaS_{10}); die Ueberführung des grünen Ultramarins in blaues geschehe nur durch Austreten von Natrium.

Wäre ein Polysulfuret des Natriums, wie Breunlin und Gentele annehmen, allein die Bedingung der Blaubildung, so müßte sich das grüne Ultramarin bei Abschluß der Luft durch Schwefel in das blaue überführen lassen, was aber nicht der Fall ist. Der Sauerstoff der Luft spielt demnach bei dem Blaubrennen eine wichtige Rolle, und man kann wol, bis entscheidendere Versuche angestellt werden, vor der Hand annehmen, daß die Entstehung der Farbe von einem unvollendeten Orydationsprocesse einer in dem Gemenge vorhandenen Schwefelverbindung abhängt. Die Thatsache, daß grünes Ultramarin auch durch Chlor in blaues übergeht, läßt sich freilich nur gezwungen damit in Einklang bringen. Es ist bemerkenswerth, daß alle Chemiker, die sich mit der Ermittelung der Constitution des Ultramarins beschäftigten, analytisch verfuhren und den synthetischen Weg unbeachtet ließen. Es liegt aber ziemlich nahe, die Sulfurete des Aluminiums und deren Verbindungen mit Schwefelnatrium darzustellen und letztere dem Verfahren des Abbrennens mit Schwefel, dem Behandeln mit Chlor u. s. w. zu unterwerfen.

§. 364.

Eigenschaften und Anwendung des Ultramarins.

Das Ultramarin ist ein unfühlbares lasurblaues Pulver, das sich in Wasser nicht löst und an dasselbe nichts abgeben darf; es wird von alkalischen Laugen nicht angegriffen, jedoch durch Säuren, selbst durch sauer reagirende Salze, wie z. B. durch Alaunlösung, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas entfärbt. Die Bezeichnung, säurefestes Ultramarin, welche man in neuerer Zeit einer Sorte von nürnberger Ultramarinblau gegeben hat, bezieht sich nur auf die Widerstandsfähigkeit gegen Alaun, welche durch Zugeben einer besondern erdartigen Mischung hergestellt worden sein soll.

Es hat als blaue Farbe die Smalte und ähnliche Kobaltfarben (vergl. Bd. I. p. 196) fast gänzlich, den Lakmus und das Berlinerblau zum Theil verdrängt. Es dient besonders zum Malen und Tünchen auf Kalkgrund, so wie in der Wasserglasmalerei (Stereochromie Bd. II. p 371), zum Tapetendruck, in der Buntpapierfabrikation, zum Druck auf Leinwand,

Baumwoll-, Woll- und Seidenzeuge u. s. w. Ein großer Theil des Ultramarins wird ferner angewendet, um an sich gelblich- oder röthlich-weiße Stoffe dem Auge rein weiß erscheinen zu lassen. Die blaue Farbe des Ultramarins wirkt auf den schmutziggelben Ton zu Weiß ergänzend. Man nennt diese Art der Anwendung des Ultramarins das Blauen, das indessen weit richtiger das Weißen zu nennen wäre. So blaut man unter Anderm die Leinwand (auf 50 Stück Leinwand 2 — $3^1/_2$ Pfd. Ultramarin), die Papiermasse, die Wäsche, die Kalkmilch beim Anstreichen, die Stärke, die Stearinmasse zur Kerzenfabrikation, und endlich auch den Zucker. Man hat in neuerer Zeit die Frage aufgeworfen, ob der Ultramarinzusatz zum Zucker nicht nachtheilig sei. Wenn man aber in Betracht zieht, daß das Ultramarin aus lauter der Gesundheit nicht schädlichen Substanzen besteht, daß ferner die Menge des Ultramarins im Zucker eine verschwindend kleine ist — auf 1000 Ctr. Zucker genügen in der Regel $2^1/_2$ Pfd. Ultramarin —, so wird diese Frage unbedingt mit Nein beantwortet werden müssen.

§. 365.

Prüfung des Ultramarins.

Man findet angegeben, daß dem Ultramarin zuweilen Indig und Berlinerblau zur Erhöhung des Farbentones zugesetzt, daß es ferner oft mit Stärke, Kreide, Smalte und Barytblau verfälscht werde. Derartige Verunreinigungen und Verfälschungen kommen wol gegenwärtig nicht mehr vor, da der Preis selbst der bessern Ultramarinsorten geringer ist, als der der genannten Substanzen mit Ausnahme der Kreide. Aber selbst letztere kommt wol nur äußerst selten als Verfälschungsmittel des Ultramarins vor, da man in dem Thon ein weit geeigneteres Mittel zum Versetzen des Ultramarins hat. Schwerspathpulver findet sich dagegen in neuerer Zeit mitunter dem Ultramarin beigemengt.

Bei dem Ultramarin ist wie bei der Anwendung jeder anderen Lasurfarbe das Resultat um so schöner, je weniger davon aufgetragen werden muß. Die verschiedenen Sorten Ultramarin haben eine verschiedene Farbenkraft, über deren Größe das äußere Ansehen des Ultramarins keinen Maßstab zur Beurtheilung bietet.

Bei der technischen Prüfung des Ultramarins sind, je nach der Art seiner Verwendung, eine Anzahl von Factoren zu berücksichtigen, die wir im Folgenden erwähnen:

a) Der Bedarf an Bindemitteln zur Fixirung des Ultramarins ist ökonomisch wie technisch wichtig. Die verschiedenen Sorten des Ultra-

marins sind in dieser Beziehung äußerst verschieden und man findet deren, die außerordentlich viel Bindemittel bedürfen, während das bessere Ultramarin nur wenig davon erfordert. Durch das Bindemittel verliert das Ultramarin an Klarheit. Je stärker der Zusatz sein muß, je weniger schön ist das Resultat.

b) Die Feinheit ist auch etwas Wesentliches bei der Verwendung des Ultramarins. Ohne dieselbe keine Farbenkraft. Bei gewöhnlichen Verwendungen von untergeordneter Bedeutung ist die Körperfeinheit des Ultramarins schon bei Tapeten und Buntpapieren nothwendig, weil sonst bei dem Transporte wie beim Gebrauche die Farbe sich abscheuert und sie sich unangenehm anfühlt. Den höchsten Werth legt man bei der Anwendung des Ultramarins zum Bedrucken von Zeugen auf Feinheit des Ultramarins. Mit der Körperfeinheit hängt das Schwimmen in Wasser zusammen. Für Bleichereien und Papierfabrikanten ist dies nöthig, für andere Gewerbe angenehm.

c) Satinirfähigkeit verlangt von dem Ultramarin nur der Tapeten- und Buntpapierfabrikant.

d) Alaunbeständigkeit des Ultramarins ist gleichfalls sehr wesentlich. Erscheint sie zunächst auch nur für den Papierfabrikanten und Drucker von Wichtigkeit, so behält sie doch auch Werth für Den, der mit Leim und Stärke arbeitet. Zur Bütten- und Handpapierfabrikation ist kein anderes als säurefestes Ultramarin zu verwenden, da die stark saure Leimung es völlig zerstören würde. Für den Zeugdrucker hat die Säurebeständigkeit gleichfalls ihre Vortheile, da derselbe häufig Farben anwendet, welche freie Pflanzensäuren enthalten. Da kein Ultramarin einer heißen und concentrirten Alaunlösung auf die Dauer zu widerstehen vermag, so läßt sich nur durch Vergleichung mit andern Sorten ein Ultramarin auf Alaunwiderstandsfähigkeit prüfen. Dasjenige Ultramarin, welches bei gleicher Farbenkraft am längsten widersteht, wird das bessere sein.

e) Den Farbenreichthum oder die Farbenkraft ermittelt man nach Büchner durch Mischen von 0,05 Grm. Ultramarin mit 1 Grm. Porcellanthon (Lenzin) und Vergleichung der Farbentöne. Es wäre wünschenswerth, wenn man ähnlich wie bei der Potasche, der Soda, dem Chlorkalk, dem Alkohol, den Gehalt, d. h. die Farbenkraft des Ultramarins durch Grade auszudrücken vermöchte. Hierzu fehlt es jedoch an einer Einheit für die Skala; wollte man das farbekräftigste Ultramarin und seine Mischungen als Skala aufstellen, so müßte dasselbe Ultramarin in den Händen Aller sich befinden. Um dies dennoch zu ermöglichen, hat Büchner unter dem Namen Ultramarinmesser eine Normalfarbe aufgestellt, deren Mischun-

gen mit einem beliebigen Weiß die Grade ergeben. Hat man wenige Gramme des Ultramarinmessers oder ein demselben gleich farbekräftiges Ultramarin, so kann unter Benutzung der beigefügten Skala die Farbekraftbestimmung ausgeführt werden.

Skala des Ultramarinmessers.

2	Grm.	Lenzin	mit	0,5	Grm.	Ultramarin	giebt	10°	Farbenkraft
2	"	"	"	0,3	"	"	"	9°	"
2	"	"	"	0,2	"	"	"	8°	"
2	"	"	"	0,1	"	"	"	7°	"
2	"	"	"	0,05	"	"	"	6°	"
2	"	"	"	0,03	"	"	"	5°	"
2	"	"	"	0,02	"	"	"	4°	"
2	"	"	"	0,01	"	"	"	3°	"
2	"	"	"	0,005	"	"	"	2°	"
2	"	"	"	0,003	"	"	"	1°	"

Zum Behufe einer Mischung mischt man, nachdem man sich die vorstehende Farbenskala selbst bereitet hat, 2 Grm. Lenzin mit 0,5 Grm. Ultramarin und vergleicht die Mischung mit den Probemischungen. Mit welcher dieser Mischungen die Probe übereinstimmt, deren Farbegrad drückt sie aus.

Guimet mischt das Ultramarin mit geschlämmter Kreide, um aus der Farbe der entstehenden Mischung das Farbevermögen und den mercantilen Werth der Probe zu bestimmen. Barreswil's Verfahren beruht auf gleichem Principe, nur bedient er sich zum Mischen des Permanentweißes (künstlicher schwefelsaurer Baryt): Er wägt zwei mal 20 Grm. Permanentweiß ab, welche beiden Portionen er in zwei Reibschalen bringt; von jeder der zu untersuchenden Ultramarinsorten nimmt er 0,5 — 1 Grm. in zwei Uhrgläsern. Man giebt nun einen Theil von der ersten Sorte zum Permanentweiß und mischt auf das innigste; ebenso verfährt man auch mit den andern Sorten, bis beide Pulver dieselbe Farbennüance zeigen. Nachdem dies geschehen, werden beide Schälchen zurückgewogen und der relative Werth des Ultramarins nach der Gewichtsdifferenz, welche beide Proben gegen einander zeigen, bestimmt. Angenommen z. B., man hätte von der einen Probe die doppelte oder dreifache Menge bedurft, um gleiche Färbung der Mischung hervorzurufen, so ist der Farbenwerth jener zwei- bis dreimal geringer als dieser Probe.

Nach Bernheim ermittelt man die Farbenstärke einer Ultramarinsorte auf folgende Weise: Man verdünnt 2 Loth Schwefelsäure mit 20 Loth Wasser, man wägt ferner von den zu vergleichenden Ultramarinsorten gleiche Mengen (50 — 100 Gran) ab und bringt jede Probe in ein besonderes Glas, tröpfelt nun von der Säure unter Umschütteln dazu, bis die blaue Farbe in eine röthliche verwandelt ist und man keine blauen Punkte mehr bemerkt.

Die verbrauchte Schwefelsäure mißt den Grad der färbenden Kraft. Findet beim Uebergießen des Ultramarins mit der Säure starkes Aufbrausen statt, ein Beweis, daß das Ultramarin mit kohlensaurem Kalk vermischt ist, so ist es klar, daß die Bernheim'sche Probe nicht angewendet werden kann.

Bei dem Ultramarin können niemals Preisvergleichungen verschiedener Fabrikate, gestützt auf einfaches Besichtigen der Farbe, maßgebend sein. Zwei Sorten Ultramarin, die gleiches Aussehen besitzen, können allein durch den Unterschied der Farbenkraft um 100—200 Proc. Werthdifferenz ergeben, abgesehen von den sonstigen Eigenschaften.

In neuerer Zeit trifft man grüne, gelbe und schwarze Farben im Handel, welche uneigentlich Ultramarin genannt werden. Die grüne Farbe ist geschlämmtes Rohultramarin, zuweilen, obschon selten, eine Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul (Rinmann's Grün, Bd. I. p. 506), die schwarze Farbe ist eine fein zertheilte Kohle (Weinrebenschwarz), das gelbe Ultramarin ist entweder chromsaurer Baryt (Barytgelb, Bd. I. p. 430) oder chromsaurer Strontian.

Der Alaun.

§. 366.

Allgemeines und Geschichtliches.

Der Alaun (alun, *alum*) ist ein Doppelsalz, aus schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Alkali (Kali, Ammoniak oder Natron) und Krystallwasser bestehend.

Das, was die Alten unter Alaun (*Alumen*) verstanden, was bei den Griechen unter dem Namen *στυπτηρία* vorkommt, von dem Dioscorides *τριχῖτες* (haarförmig, Haarsalz) genannt wird, scheint wol nichts anderes als ein aus verwittertem Schwefelkies gebildeter Eisenvitriol, vielleicht auch ein mit schwefelsaurer Thonerde versetzter Vitriol, keineswegs aber diejenige Verbindung gewesen zu sein, welche wir gegenwärtig mit diesem Namen belegen. Beckmann vermuthet, daß der eigentliche krystallisirte Alaun ohne Zweifel zuerst im Orient bereitet worden und daß derselbe vor dem Ende des 12. Jahrhunderts noch nicht in Europa bekannt gewesen sei. Ist dies gegründet, so mag die Kenntniß des Alauns allmälig von Hindostan aus sich verbreitet haben durch Persien und Syrien, wo man schon vor dem Untergange des griechischen Kaiserthums Gebrauch davon machte, und woher derselbe im 14. Jahrhundert nach Italien gebracht wurde. Beckmann hat uns Auszüge aus den Schriften dreier glaubwürdiger Geschichtschreiber geliefert (näm-

lich des Johann Jovianus Pontanus, des Peter Bizaro und des Augustin Justinian), welche einstimmig berichten, daß um das Jahr 1460 ein genuesischer Kaufmann, Bartholomäus Perdir (nach Einigen Pernir), der sich mit der Alaunfabrikation in Syrien bekannt gemacht habe, nach seiner Zurückkunft nach Italien auf der Insel Aenaria (jetzt Ischia) Alaunwerke angelegt habe. Aber diese Geschichtsschreiber versichern auch insgesammt, der Ansicht von Beckmann entgegen, daß Perdir damit weiter nichts gethan, als daß er einen Gewerbzweig wieder nach Italien zurückgeführt habe, der mehrere Jahrhunderte hindurch verloren gewesen sei, eine Kunst, die er selbst in dem Staat von Rocca in Syrien erlernt habe. Beckmann sagt, er habe anfänglich vermuthet, daß dieser Staat Rocca am Euphrat gelegen sei, nachgehends habe er es aber wahrscheinlicher gefunden, daß es Edessa sei, welcher Ort nach Niebuhr noch gegenwärtig Roccha genannt wird. Aus Rocca soll Italien, wie Beckmann mit Leibnitz glaubt, den besten krystallisirten Alaun, mit dem Beinamen von Rocca erhalten haben; Andere hingegen, und darunter auch Julius Cäsar Scaliger, meinen, jener Beiname sei von dem griechischen Worte Rocca, Felsen, entstanden, indem man den Alaun durch Auskochen von Steinen (Alaunsteinen) erhalten habe; diese Meinung scheint die Veranlassung zu der lateinischen Benennung Alumen rupeum und zu der französischen alun de roche gegeben zu haben, aus welcher in Deutschland der Name Rotzalaun entstand. Noch Andere vermuthen, der Name stamme von den Alaunsteinen (*alum-rocks*) aus den bekannten Alaunminen zu Tolfa zu Civita-Vecchia, wo man lange Zeit den reinsten Alaun gewann. Diese Alaunmine sei unter Papst Pius dem Zweiten von Johann von Castro entdeckt worden, einige Jahre später, als Perdir aus den auf Ischia gefundenen Alaunsteinen Alaun zu bereiten angefangen hatte. Der Reichthum, zu welchem der Papst durch die Ausbeutung der Alaunminen von Tolfa gelangte, veranlaßte auch in andern Theilen Italiens ähnliche Unternehmungen, besonders zu Volterra. Der Papst hinderte aber den Fortgang derselben und erhob die Alaunfabrikation zum Monopol, wodurch der Preis des Alauns der päpstlichen Alaunwerke (noch heutzutage römischer Alaun genannt), dergestalt stieg, daß der Alaun aus dem Orient weit wohlfeiler zu haben war, als der von Tolfa. Um sich dieser unangenehmen Concurrenz zu entledigen, gab der Papst vor, daß die Einkünfte aus den Alaunwerken von Tolfa der Vertheidigung der Christenheit gegen die Türken geweiht seien, und drohte Allen, welche Alaun von den Ungläubigen kaufen oder sich verschaffen würden, mit Excommunication. Dasselbe handelspolitische Verfahren wurde auch von einigen seiner Nachfolger eingeschlagen.

In England war das erste Alaunwerk das von Gisborough in Yorkshire, welches gegen das Ende der Regierung der Königin Elisabeth errichtet wurde und zwar auf einem Landgute von Thomas Chaloner, welcher heimlich Arbeiter aus den Alaunwerken von Tolfa kommen ließ. Der Papst suchte durch Fluch und Kirchenbann die Abtrünnigen zu schrecken und zurückzuberufen, doch umsonst, die englischen Werke entwickelten sich immer mehr und mehr und die Ironie des Geschickes wollte es sogar, daß im vorigen Jahrhundert die römischen Alaunwerke in die Hände der Eigenthümer der englischen Fabriken übergingen.

Zu welcher Zeit Deutschland die ersten Alaunwerke erhalten habe, ist nicht genau ermittelt. So viel man weiß, hat man im Jahre 1554 zu Oberkaufungen in Hessen angefangen, Alaun zu sieden; ferner erhielt im Jahre 1558 das Alaunwerk zu Commotau in Böhmen seinen ersten Begnadigungsbrief; im Jahre 1563 entstand endlich zu Niederlangenau in der Grafschaft Glaz ein Alaunwerk, welches aber später wieder einging. Hieraus ist offenbar, daß Deutschland wenigstens ein halbes Jahrhundert früher Alaunwerke besaß, als England. Uebrigens nennt schon Agricola in seinem „De natura fossilium“ Lib. 12 verschiedene deutsche Alaunsiedereien, z. B. zu Düben bei Leipzig, zu Dippoldiswalde bei Dresden u. s. w.

§. 367.

Vorkommen des Alauns in der Natur.

Der Alaun, besonders der Kalialaun, findet sich als Ausblühung oder Auswitterung nicht selten auf dem Alaunschiefer, seltener in ausgebildeten Krystallen, als vielmehr als Federalaun (Federsalz, Haarsalz, Keramohalit) von haarförmiger Textur vor. Er findet sich vorzugsweise in vulkanischen Gegenden, zumal in den Solfataren, in kieshaltigen Thonlagern, auf Stein- und Braunkohlenlagerstätten vor. In brennenden Steinkohlenflötzen erzeugt er sich, z. B. bei Duttweiler; ebenso bildet er sich häufig in den Spalten der Lava in der Nachbarschaft noch thätiger Vulkane, so am Vesuv, auf Stromboli, in Sicilien (in der Alaungrotte am Vorgebirge von Messina), in der Auvergne u. s. w. In der Nähe der Vulkane entsteht der Alaun, indem die sich bildende schweflige Säure bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Schwefelsäure übergeht, welche auf die in den Laven enthaltene Thonerde und Kali einwirkt. In Sicilien gewinnt man den Alaun durch Auslaugen des alaunhaltigen Bodens und Abdampfen der Alaunlösung in bleiernen Pfannen. In compacter Gestalt und zwar in nierenförmigen Massen findet sich der Alaun nur im Thonschiefer. Alex. von Humboldt beobachtete diese interessante

Thatsache im südlichen Amerika. Auf dem Markte von Cumana verkaufen Indianer Alaun in Stücken von Zollgröße und darüber.

Natürlicher Alaun (Ammoniakalaun) aus einem Braunkohlenlager bei Tschermig in Böhmen bestand aus

	nach Gruner	nach Lampadius.
Schwefelsäure	33,682	36,065
Thonerde	10,750	11,602
Ammoniak	3,619	3,721
Wasser	51,000	48,390

Thomson fand in einem natürlichen Natronalaun von Mendoza auf der Insel Milo an der Ostseite der Anden in Südamerika:

Schwefelsäure	37,7
Thonerde	12,4
Natron	7,5
Wasser	42,4

Der natürliche Alaun hat indessen mehr mineralogisches als technisches Interesse, indem aller Alaun, der sich gegenwärtig im Handel findet, künstlich dargestellter ist.

§. 368.

Fabrikation des Alauns.

Man fabricirt den Alaun entweder:

1) mit Hülfe der Alaunerze,

oder 2) mittelst Thon und Schwefelsäure.

Die Alaunerze lassen sich in zwei Hauptabtheilungen bringen und zwar:

I. In solche, in denen die zur Bildung des Alauns erforderlichen Bestandtheile in solcher Menge vorhanden sind, daß eine Ausscheidung desselben ohne Zusatz von Alkalien lohnt.

II. In solche, in denen nur die Elemente zur Bildung der schwefelsauren Thonerde vorhanden sind, die Alkalien aber ganz oder doch zum größten Theile zugesetzt werden müssen.

Zu der erstgenannten Abtheilung gehören der Alaunstein und einige Arten Alaunschiefer. Zu der zweiten Abtheilung muß man den größern Theil der Alaunschiefer und die Alaunerze aus der Braunkohlenformation oder die sogenannte Alaunerde rechnen.

Früher war man der Ansicht, daß die Alaunerze in der Erde durch das Vorkommen der Stechpalme (Ilex aquifolium) angedeutet würden. Allein diese Staude wächst oft da, wo keine Spur von Alaun ist und fehlt dort, wo der Boden wirklich Alaun enthält.

Der Alaunstein (alunite, *alumstone*) kommt nur in vulkanischen

Gegenden vor und ist das Product der Einwirkung von schwefligsauren Dämpfen auf trachytische oder andere Gebirgsarten, die reich an Feldspath sind. Der ausgezeichnetste und am längsten bekannte Fundort ist Tolfa bei Civita-Vecchia im Kirchenstaate, nächstdem ist besonders das Vorkommen zu Musay und Bereghszasz in Ungarn und am Mont d'Or in Frankreich bemerkenswerth. Der krystallisirte Alaunstein besteht aus basisch schwefelsaurer Kali-Thonerde und Thonerdehydrat ($2\,KO, SO_3 + 2\,Al_2O_3, SO_3 + 5\,Al_2O_3, 3\,HO$).

Cordier fand in dem von Tolfa (a), Berthier in dem von Bereghszasz (b):

	a.	b.
Schwefelsäure	35,49	39,42
Thonerde	39,65	37,95
Kali	10,02	10,66
Wasser	14,83	11,97

Der derbe Alaunstein ist gewöhnlich ein mehr oder weniger gemengter Körper, wie folgende Zusammensetzung zeigt:

	a.	b.	c.	d.	e.
Schwefelsäure	25,00	16,5	12,52	27,00	16,50
Kieselerde	24,00	56,5	62,25	28,40	50,71
Thonerde	43,92	19,0	17,50	31,80	19,06
Eisenoxyd	—	—	—	1,44	1,13
Kali	3,08	4,0	1,00	5,80	3,97
Wasser	4,00	3,0	5,00	3,72	—

a Alaunfels von Tolfa, analysirt von Vauquelin, b von Tolfa, untersucht von Klaproth, c aus Ungarn, analysirt von Klaproth, d vom Mont d'Or, untersucht von Cordier, e aus dem Gleichenberger Trachyt in Steiermark, analysirt 1850 von Fridau.

C. Brescius analysirte 1857 ebenfalls Alaunstein von Tolfa, sowol ungebrannten (a), als gebrannten (b):

	a.	b.
Thonerde	35,0	57,3
Kali	8,0	14,5
Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd	2,1	1,2
Schwefelsäure	37,5	22,2
Kieselsäure	1,9	2,5
Wasser	14,5	1,3
	99,0	99,0

Der Alaunstein verliert schon bei angehender Rothglühhitze sein Wasser und geht in eine Verbindung über, aus welcher das Wasser Alaun auszieht, während auf ungebrannten Alaunstein das Wasser nicht einwirkt. Ist der Alaunstein zu stark erhitzt worden, so äußert das Wasser keine Wirkung mehr

darauf, indem in starker Rothglühhitze sich die schwefelsaure Thonerde in Thonerde, schweflige Säure und Sauerstoff zersetzt, auch das schwefelsaure Kali sich zerlegt, dessen Kali mit der Kieselerde und Thonerde zusammentritt. Aus diesem Verhalten des Alaunsteines in der Hitze ergiebt sich dessen Behandlung, um daraus Alaun zu gewinnen. Es wird zu Tolfa das Mineral in Stücke zerschlagen und dann entweder in Haufen oder in Oefen, welche entweder unsern Kalköfen ähnlich oder Flammenöfen sind, geröstet, worauf der geröstete Stein in großen länglich gemauerten Bühnen, die mit gemauerten Gräben umgeben sind, in mäßig hohen Haufen aufgeschüttet und mit Wasser begossen wird. Der geröstete Alaunstein zerfällt dadurch zu einem blaßröthlichen Brei, welcher nun mit heißem Wasser ausgelaugt wird, worauf die klare Lauge, ohne weitern Zusatz, zum Krystallisationspunkte versotten wird. Der römische Alaun (alun de Rome, *roman alum*) hat die Eigenthümlichkeit, beim Erkalten der Lösung erst in Octaëdern und dann in Würfeln zu krystallisiren; man nennt ihn deshalb auch kubischen Alaun. Wenn man letzteren in Wasser löst und die Lösung bei 100° erhitzt, so setzt sich basisch schwefelsaures Thonerde-Kali (Alun aluminé) ab und die darüber stehende Flüssigkeit giebt beim Abdampfen octaëdrischen Alaun. Läßt man aber die Flüssigkeit über dem Niederschlage stehen, so löst sich der letztere beim Erkalten wieder auf und die Lösung giebt beim Krystallisiren wieder kubischen Alaun. Erinnert man sich des Umstandes, daß bei der Fabrikation des römischen Alauns der Alaun beim Ausziehen des gerösteten Alaunfels mit überschüssiger Thonerde zusammenkommt, so ist es einleuchtend, daß man gewöhnlichen Alaun in kubischen umwandeln kann, wenn man die Lösung des ersteren mit Thonerdehydrat digerirt und die Lösung nur auf 40° erwärmt.

Die fleischrothe Farbe des römischen, ebenso des neapolitanischen Alauns rührt von etwas mechanisch eingeschlossenem Eisenoxyd her, welches beim Lösen der Krystalle in Wasser ungelöst zurückbleibt.

Der römische Alaun enthält Spuren von Eisenoxydalaun (0,0005 schwefelsaures Eisenoxyd), weshalb und weil er sehr reich ist an Thonerde, er sich in der Zeugdruckerei als Beize für gewisse Farben besonders gut eignet.

§. 369.

Der Alaunschiefer, die Alaunerde und die Braunkohle und Steinkohle erfüllen ihren Zweck als Alaunerze deshalb, weil sie neben einer hinlänglichen Menge von Thonerde auch Schwefelkies und kohlige und bituminöse Theile bei mehr oder weniger lockerer Beschaffenheit enthalten.

Der Alaunschiefer (schiste pyriteux, schiste alumineux, *schistus*

aluminaris) ist ein von Schwefelkies durchdrungener, durch Kohle stark gefärbter Thonschiefer oder Schieferthon, welcher sich häufig in der unmittelbaren Nähe von Steinkohlenflötzen findet. Er kommt vor in Oberbayern, im preußischen Regierungsbezirke Düsseldorf und Trier, in Sachsen, Böhmen, am Harze, in Belgien bei Lüttich u. s. w.

Beispiele der Zusammensetzung des Alaunschiefers:

	a.	b.		c.	d.
Kieselerde	50,13	52,30		59,86	63,44
Thonerde	10,73	21,67		15,89	14,87
Eisenoxyd	2,27	5,83		0,50	1,05
Kalk	0,40	1,00		0,99	0,15
Magnesia	1,00	2,16		1,68	1,34
Kali	—	—		3,72	4,59
Natron	—	—		—	0,48
Eisenkies	7,53	10,17	Schwefel	0,82	1,25
Kohlenstoff	22,83	0,80		8,65	—
Wasser	2,21	5,08		6,90	—
	97,10	99,01		99,01	89,17

a Alaunschiefer von Garnsdorf bei Saalfeld im Uebergangsgebirge nach Erdmann, *b* von Wezelstein bei Saalfeld nach Erdmann, *c* von der Insel Bornholm nach Forchhammer, welcher zu zeigen sucht, daß sich dieser Alaunschiefer aus Tangarten auf dem Meeresgrunde gebildet habe und daß seine Bildung noch fortdauern könne. Bei der Fäulniß der Tangarten wird aus ihren schwefelsauren Salzen Eisenkies gebildet, die Ueberreste mengen sich mit Thon und geben so Alaunschiefer. Aber auch die im Flußwasser suspendirten Theile können, wenn sie so reich an organischen Ueberresten sind wie die der Weichsel und wenn diese die schwefelsauren Salze des Meerwassers zersetzen, das Material zur Bildung des Alaunschiefers liefern. *d* Alaunschiefer von Opsloe in der Nähe von Christiania nach Forchhammer.

J. Wilson fand in einem Alaunschiefer, welcher zu Hurlet in Schottland auf Alaun verarbeitet wird:

Kieselerde	48,28
Thonerde	26,96
Eisenoxydul	3,72
Kalk	2,38
Magnesia	Spur
Kali	0,24
Eisenbisulfuret	11,13
Wasser	2,02
Kohlenstoff	3,98
Wasserstoff	1,07
Stickstoff	0,62
	100,4

Nur an wenigen Orten, vorzüglich Schwedens, wo der Alaunschiefer Feldspath enthält, findet sich in dem Schiefer so viel Alkali, daß ein fernerer Zusatz von Alkalien zu der gesättigten Lauge, behufs der Darstellung nicht mehr nöthig ist. In Belgien führen die Alaunschiefer noch einen geringeren Kaligehalt, da wenig Feldspath eingesprengt, wol aber eine große Menge Thonschiefer darin enthalten ist; in den Alaunschiefern des Harzes und Thüringerwaldes verschwindet der Kaligehalt fast ganz.

§. 370.

Die Alaunerde (aluminite bitumineux, *Alum-earth*) ist eine mit vielen erdigen Theilen und Schwefelkies gemengte Braunkohle oder auch ein mit Bitumen und Schwefelkies gemengter Thon. Gewöhnlich ist sie erdig, im Großen zuweilen schieferig. Sie ist ein untergeordnetes Glied der Tertiärformation und findet sich in der norddeutschen Ebene in der Nähe der Oder bei Freienwalde, Gleißen, Schermeißel und in der Oberlausitz bei Muskau; sie kommt ferner vor zu Kreuzkirch bei Neuwied und auf der Rhön. Die mächtige tertiäre Ablagerung der Mark, Posens, der Ober- und Niederlausitz erstreckt sich in ununterbrochener Reihenfolge über die Mulde und Elbe hinaus, bis in die Gegend von Leipzig und Lützen und bedeckt einen nicht unbedeutenden Theil der Provinz Sachsen. Auch hier wurde schon an mehreren Orten Alaunerde gefunden, so bei Koswig, wo dieselbe auch in früheren Jahren verhüttet wurde, und im Muldenthale, woher schon seit drei Jahrhunderten das Alaunwerk Schwemmsal bei Düben seinen Erzbedarf nimmt [1].

Der Schwefel ist in der Alaunerde theils im freien Zustande (durch Schwefelkohlenstoff ausziehbar), theils als Schwefelkies enthalten. Das Eisen befindet sich darin theils als Schwefelkies, theils als huminsaures Eisenoxydul.

H. Müller fand in der Alaunerde von Bornstädt in der Grafschaft Mansfeld:

	a.	b.	c.
Organ. Substanz und Wasser	34,63	45,64	46,93
Kieselerde	33,34	14,02	11,51
Schwefelsäure	0,27	0,67	0,77
Schwefel	2,65	1,87	3,32
Zweifach-Schwefeleisen	2,75	19,27	20,38
Eisenoxydul	2,53	5,22	6,88
Thonerde	18,73	9,65	5,24
Kalk	1,16	0,74	1,75
Magnesia	1,08	1,02	0,92

[1]) Vergleiche H. Müller (1853), Die Alaunerze der Tertiärformation, Journ. f. prakt. Chemie LIX. p. 256.

	a	b	c
Kali	1,78	1,14	1,00
Natron	0,19		
Chlor	Spur	0,10	—
Mangan	Spur	—	Spur
	99,11	99,34	98,85

a war eigentliches Alaunerz, *b* Vitriol=Alaunerz, *c* sogenanntes Vitriolerz.

Aus Thon und Schwefelkies haltenden Steinkohlen wird Alaun auf der Alaunhütte zu Brzenkowitz in Oberschlesien dargestellt.

§. 371.

Darstellung des Alauns aus der Alaunerde und aus dem Alaunschiefer.

Die Darstellung des Alauns aus der Alaunerde zerfällt in sechs verschiedene Operationen und zwar in:

1) die Röstung der Alaunerde,
2) das Auslaugen der gerösteten Erde,
3) das Concentriren der Lösung,
4) die Präcipitation des Alaunmehls,
5) das Waschen desselben,
6) das Umkrystallisiren des Alauns.

Die Röstung der Alaunerde ist die bei Weitem wichtigste aller Operationen, auf welche nicht genug Sorgfalt verwendet werden kann, da ein großer Theil der Alaunwerke nur durch möglichst billige Erzeugung der schwefelsauren Thonerde bei den theuren alkalischen Zuschlagsmitteln seine Existenz behaupten kann. Ob zur Erzielung des Maximum an schwefelsaurer Thonerde die Erze einem wirklichen Röstprocesse unterworfen werden müssen, oder ob ein bloßes Verwitternlassen derselben ausreicht, darüber muß die Beschaffenheit der einzelnen Erze und die Erfahrung entscheiden. In den meisten Fällen wird aber ein langsames und vorsichtiges Durchrösten der Erze, vorzüglich, nachdem dieselben einige Zeit lang der Luft ausgesetzt waren, unbedingt vortheilhaft sein, weil nur durch eine Röstung der in ihnen enthaltene Schwefel verwerthet und überhaupt eine möglichst vollständige Aufschließung erzielt werden kann.

Aus den Alaunerzen zu Bornstädt, welche meist aus sehr dichten kohligen Stücken bestehen, wurde nach H. Müller die meiste schwefelsaure Thonerde dann gewonnen, wenn sie zuerst der Verwitterung ausgesetzt und dann einer vorsichtigen Röstung unterworfen wurden. Zu dem Ende werden die Alaun= und Vitriolerze (vergl. §. 368), möglichst gattirt auf Thon=

bühnen, die mit durchbrochenen Backsteinkanälen versehen sind, auf denen runde Backsteinessen stehen, fünf bis sechs Fuß hoch gestürzt. Dort überläßt man sie etwa 4 — 6 Monate der Verwitterung, indem man eine möglichst gleichmäßige Erwärmung der ganzen Bühne durch Oeffnen und Schließen der Schornsteine und Seitenöffnungen herbeizuführen sucht, eine Entzündung der Erze aber in jedem Falle zu verhindern sucht. Sobald an irgend einer Stelle allzuheiße Dämpfe sich zeigen, sucht man die erhitzte Stelle durch Umschaufeln abzukühlen; schon entzündete löscht man mit Wasser aus. Nach Verlauf von 6 Monaten bewässert man die Bühne und versiedet die abfließende Lauge von 16° B. zweimal auf *Eisenvitriol* (vergl. Bd. I. p. 439) und fällt aus der Mutterlauge durch Alkali eine nicht unerhebliche Menge Alaunmehl. Im *zweiten Jahre* giebt die Bühne Lauge von 12 — 14°, im *dritten Jahre* von 8 — 10° B. Die Lauge des zweiten Jahres wird zweimal auf Eisenvitriol, die Mutterlauge auf Alaun verarbeitet.

5—6 Kubikfuß der Lauge des	ersten	Jahres geben einen Kubikfuß Alaunmehl
$3^1/_2$ " " " "	zweiten	" " " " "
$2^1/_2$ " " " "	dritten	" " " " "

Am Ende des dritten Jahres, zu welcher Zeit die Laugen zu schwach abfließen, werden die Erze von den Bühnen abgefördert und zum Zwecke der *Röstung* in kleinen Halden von 5 Fuß Höhe und einer Grundfläche von 15 Fuß Breite aufgestürzt, da, wie die Erfahrung gezeigt hat, ein vollständiges Erschöpfen der Erze durch Verwittern allein, auch bei längerem Liegen und häufigerem Umarbeiten nicht zu erreichen ist. Die so aufgestürzten Erzhalden beginnen nach einigen Wochen sich von selbst zu erhitzen, auch sich wol flammend zu entzünden. Wenn die Alaunerde arm an Kohle und bituminösen Theilen ist, so wird, zur Beschleunigung des Röstprocesses, die Alaunerde öfters mit Brennmaterial (Kohlenklein oder Sägespänen) geschichtet und angezündet. Damit die Verbrennung nicht zu gewaltsam fortschreite, in welchem Falle viel schweflige Säure verloren gehen würde, bedeckt man die Halden an den Stellen, die zu starkes Feuer haben, mit ausgelaugten Erzen, oder zerstreut sie, wo das nicht hilft, und bringt in die ausgegrabene Stelle kalte Erze. Die Zeit der Röstung kann bei größern Haufen mehrere Monate betragen. Nachdem die Erze erkaltet sind, bleiben sie noch längere Zeit, bis zu einem Jahre und länger noch liegen, worauf sie zum Auslaugen geschickt sind.

Der Vorgang, welcher bei dem Verwitterungs- und Röstprocesse stattfindet, ist folgender: Bei dem *Verwitterungsproceß* wird das Eisenbisulfuret, das sich in der Alaunerde in Gestalt von Vitriolkies oder Wasserkies befindet, durch Aufnahme von 7 Aequiv. Sauerstoff in Eisenvitriol und

Schwefelsäure verwandelt, welche letztere, indem sie auf den Thon einwirkt, eine äquivalente Menge schwefelsaurer Thonerde bildet. Durch das Rösten geht das Eisenbisulfuret in Monosulfuret und Schwefel über, welcher letztere ebenso wie der in der Alaunerde enthaltene freie Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt, die zersetzend auf den Thon einwirkt und schwefligsaure und schwefelsaure Thonerde bildet. Erstere geht in Folge des Liegenlassens des gerösteten Haufens an der Luft nach und nach in schwefelsaure Thonerde über. Das Eisenmonosulfuret geht durch den Röstproceß in Eisenvitriol und letzterer in unlösliches basisch schwefelsaures Eisenoxyd über, wobei Schwefelsäure frei wird, die einen neuen Antheil Thon zersetzt. Werden die Erze sogleich nach der Röstung verarbeitet, so geben sie etwa um $1/6$ weniger schwefelsaure Thonerde, als solche, die nach der Röstung etwa noch ein Jahr der Röstung ausgesetzt werden.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei der Verhüttung noch nicht die Hälfte schwefelsaure Thonerde ausgebracht wird, die bei dem Schwefelgehalte der Erze möglicherweise gebildet werden könnte; dies hat hauptsächlich darin seinen Grund, daß ein großer Theil der schwefligen Säure ungenützt entweicht, daß eine rationelle Behandlung des Röstprocesses, da man es mit so großen Massen zu thun hat, nicht möglich ist, ein total erschöpfendes Auslaugen nicht wol bewirkt werden kann, ein Theil Schwefelsäure bei dem unlöslichen basisch schwefelsauren Eisenoxyd zurückbleibt und daß endlich immer ein gewisser Theil schwefelsaurer Eisenoxyd- und Oxydulsalze extrahirt wird, welcher noch nicht Gelegenheit fand, zersetzend auf den Thon einzuwirken. H. Müller hat nämlich durch den Versuch dargethan, daß eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zersetzend auf Thon einwirkt und lösliche schwefelsaure Thonerde bildet.

Lampadius schlug 1832 vor, die ausgelaugten Alaunerze durch Schwefelsäure und die rohen Erze durch sicilianischen Schwefel anzureichern; es bedarf wol keiner weiteren Auseinandersetzung, daß eine solche „Vervollkommnung" bei den gegenwärtigen Alaunpreisen, gegenüber den chemischen Fabriken und der Concurrenz des Auslandes, die Alaunwerke, welche Alaunerde verarbeiten, unmöglich machen würde.

§. 372.

Bei der Fabrikation des Alauns aus Alaunschiefer verfährt man auf den großen Alaunwerken zu Hurlet in Schottland nach der Beschreibung von Wilson auf folgende Weise. Der hier verwendete Alaunschiefer (seine Analyse siehe Seite 565) ist im frischen Zustande sehr hart, erleidet aber an der Luft sehr bald eine Zersetzung. Früher ließ man ihn im gebrochenen Zu-

stande in der Grube bei einer Temperatur von 15—21° mehrere Jahre liegen, wo allmälig eine weiße asbestartige Substanz (Haarsalz, Federalaun) auswitterte, in welcher Substanz Wilson im Durchschnitte

Thonerde	8,30
Eisenoxydul	18,44
Schwefelsäure	34,40
Wasser	38,41

fand, ungefähr entsprechend dem Aequivalentverhältniß $Al_2 O_3$, $3 SO_3 + 4 FeO$, $SO_3 + 34 HO$. Das zersetzte Erz wurde dann ausgelaugt. Diese Fabrikationsmethode ist jetzt verlassen. Ebenso ist das während einiger Jahre in Anwendung gekommene Verfahren, den an Schwefelkies ärmsten Alaunschiefer in einem Flammenofen zu glühen und das Product gepulvert mit heißer verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, wieder aufgegeben worden. Gegenwärtig wird der Alaunschiefer mit Reißig und Steinkohle in große Haufen geschichtet, der Haufen in Brand gesetzt und der Brand durch Decken so langsam geleitet, daß die Röstung 12—18 Monate lang dauert.

Das geröstete Erz enthielt im Durchschnitte:

Lösliches 24,76 Proc.	Schwefelsäure	8,87
	Thonerde	2,08
	Eisenoxyd	1,68
	Kalk	1,19
	Wasser	10,94
Unlösliches 75,57 Proc.	Kieselerde	36,79
	Thonerde	14,34
	Eisenoxyd	21,53
	Kalk	2,91

§. 373.

Das **Auslaugen** der gerösteten Alaunerze geschieht in den **Auslaugekästen** (dem Waschwerk), in welche das Erz gekarrt wird. Diese Kästen stehen auf dem Alaunwerke in **Freienwalde** in fünf Reihen neben einander: die erste Reihe ist um eine Kastenhöhe höher als die zweite und diese gleichfalls um eine höher als die dritte. Die Kästen haben eine Länge von etwa 20 Fuß, eine Breite von 15 und eine Höhe von 4 Fuß und stehen auf einem Boden von festgestampftem Thon. Sonst haben diese Kästen genau die Beschaffenheit der zum Auslaugen der Salpetererde (Bd. II. p. 48) angewendeten. Sie werden zu $^3/_4$ mit Erz und darauf mit Wasser angefüllt. Entfernt man einen unten am Kasten befindlichen Zapfen, so fließt die Lauge vermittelst einer Rinne in einen zweiten Auslaugekasten, von da in einen dritten und so fort. Hat die Lauge noch nicht ein spec. Gewicht von

1,16 erreicht, so wird sie auf frisches Erz geschüttet. Auf dasselbe Erz kommt dreimal frisches Wasser, und die ablaufende Lauge muß so lange durch Erz laufen, bis sie gleichfalls das angegebene spec. Gewicht erreicht hat. Aus den untersten Kästen wird die Lauge in die höheren gepumpt. Das ausgelaugte Erz, welches sich vorher nicht entzündet hatte, wird wieder auf Haufen geschüttet, der Verwitterung nochmals unterworfen und später noch einmal ausgelaugt. Man leitet die Lauge in Kästen, in welchen sie so lange stehen bleibt, bis die gröberen Unreinigkeiten sich abgesetzt haben, worauf aus diesen die geklärte Lauge durch einen gemauerten Kanal in einen vor dem Siedehause befindlichen bedeckten Behälter oder auch in das Siedehaus selbst geführt wird.

In Hurlet in Schottland wird der geröstete Alaunschiefer drei- bis viermal mit Mutterlauge von der Alaunkrystallisation ausgezogen und dann mit reinem Wasser erschöpft. Wilson fand für die Zusammensetzung der bei den vier ersten Auszügen eines gerösteten Erzes erhaltenen Laugen, die in je 1 Gallone (dem von 7000 Grains Wasser erfüllten Raume) enthaltenen Bestandtheile in Grains ausgedrückt:

	I. Spec. Gew. = 1,188	II. Spec. Gew. = 1,129	III. Spec. Gew. = 1,10	IV. Spec. Gew. = 1,090
Schwefelsäure	933,05	595,05	456,90	415,35
Eisenoxyd	346,75	118,68	112,42	53,31
Thonerde	194,59	149,99	59,42	91,50
Eisenoxydul	73,18	126,92	85,11	138,45
Chlor	27,44	42,85	38,54	36,60
Magnesia	14,13	14,83	16,06	21,48
Kali	75,67	60,98	28,90	27,05
	1664,81	1109,30	797,35	783,74

Das Chlor und das Kali dieser Mutterlaugen stammt aus den zum Auslaugen der gerösteten Erze angewendeten Alaunmutterlaugen.

§. 374.

Das Concentriren der rohen Lauge durch Abdampfen geschieht in bleiernen Pfannen, welche aus gegossenen oder geschlagenen, $1\frac{1}{2}$ — 2 Linien dicken Bleiplatten zusammengelöthet sind. Der Boden hat eine Stärke von 3 — 4 Linien. Jede Pfanne ist gewöhnlich 6 Fuß lang, 4 Fuß breit und 3 Fuß tief, demnach von einer Capacität von 72 Kubikfußen. Solche Pfannen befinden sich mehrere nebeneinander. Sie ruhen auf eisernen Unterlagen. Ueber sämmtlichen Pfannen hinweg läuft eine hölzerne Rinne, in welche die rohe Lauge aus dem Laugenbehälter gehoben wird. Die bleiernen

Pfannen hat man zuweilen durch gußeiserne ersetzt. Da diese aber leicht springen, ferner durch die saure Flüssigkeit leicht angegriffen werden, bleierne Pfannen dagegen leicht durchschmelzen, so hat man gegenwärtig auf den meisten Alaunwerken die zweckmäßige Einrichtung getroffen, daß die Lauge in gemauerten Räumen, welche den Herd eines Flammenofens bilden, sich befindet und die Flamme und heiße Luft über die Oberfläche hinstreichen. Da hierbei die Rohlauge durch Ruß und Flugasche verunreinigt wird, so verdient die von Bleibtreu [1]) auf den rheinischen Alaunwerken eingeführte Gasheizung (Bd. I. p. 708) alle Beachtung. Nicht nur, daß dadurch eine ganz reine und nichtrußende Flamme erhalten wird, sondern es ist auch eine beträchtliche Ersparniß an Brennmaterial zu erwarten.

Die Behandlung der rohen Lauge während des Concentrirens ist von ihrer Beschaffenheit und der Quantität des darin enthaltenen Eisenvitriols abhängig. Da gewöhnlich der Eisenvitriol in großer Menge in der rohen Lauge enthalten ist, so sind in Deutschland viele Alaunwerke zugleich Vitriolwerke (vergl. Bd. I. p. 439). Dort, wo wie z. B. zu Goslar am Harz, die Menge des Eisenvitriols vorherrschend ist, versiedet man die Lauge auf Vitriol und benutzt die Mutterlauge nur zur Alaunfabrikation; an andern Orten, wie zu Schwemmsal bei Düben, wird die schwache Lauge zuerst durch Dorngradirung (Bd. II. p. 141) concentrirt, ehe man sie den Abdampfpfannen übergiebt. Der sich hierbei absetzende Dornenstein besteht aus Gyps und basisch schwefelsaurem Eisenoxyd.

Auf den Alaunwerken von Burweiler im Elsaß entfernt man den Eisenvitriol aus der Lauge nicht durch Abkühlen und Krystallisirenlassen, sondern durch Soggen (Bd. II. p. 145 und 180), ähnlich wie man das Kochsalz und die gereinigte Soda erhält. Bei einer Concentration der Lauge bis zu 1,35 — 1,37 spec. Gewichte oder 38 — 40° B. ist das vorhandene Wasser gerade noch genügend, den Eisenvitriol gelöst zu halten. Bei weiterer Wasserentziehung durch Eindampfen scheidet sich demnach der Vitriol als krystallinisches Pulver aus. Der Gehalt der Lauge an der leichter löslichen schwefelsauren Thonerde nimmt so lange zu, bis die Flüssigkeit auch mit diesem Salze gesättigt ist. Sowie das eingetauchte Aräometer keine Zunahme des specifischen Gewichtes (= 40° B.) mehr anzeigt, muß das Einkochen sofort eingestellt werden, weil sich sonst auch schwefelsaure Thonerde

[1]) Der verstorbene Bergmeister J. L. Bleibtreu begründete das erste Alaunwerk auf dem am Fuße des Siebengebirges gelegenen Hardtgebirge im Jahre 1806, nachdem er bereits früher die Tauglichkeit der dortigen Ablagerungen in der Braunkohlenformation zur Alaunfabrikation nachgewiesen hatte. Das Alaunwerk von Bleibtreu ist noch immer das bedeutendste derartige Werk im preußischen Staate.

ausscheiden würde. Der abgeschiedene Eisenvitriol wird durch Auflösen und Krystallisirenlassen der Lösung in krystallisirten Vitriol verwandelt. Die Mutterlauge enthält nur schwefelsaure Thonerde.

Ist die Menge des Eisenvitriols in der rohen Lauge zu gering, als daß sich eine Verarbeitung derselben auf Vitriol verlohnte, so nimmt man keine Rücksicht darauf, sondern dampft die Rohlauge ab, bis sie ein spec. Gewicht von 1,40 (= 42° B.) zeigt. Während des Siedens der Lauge scheidet sich basisch schwefelsaures Eisenoxyd aus und die Lauge nimmt eine rothgelbe Farbe und schlammige Beschaffenheit an, weshalb sie, ehe man „zum Alaunmachen" schreitet, geklärt werden muß. Das Klären geschieht in den Sedimentir- oder Schlammkästen, großen, aus hölzernen Bohlen zusammengefügten Kästen, deren Fugen wasserdicht verkittet sind. Nachdem darin der Vitriolschmand sich abgeschieden und die Lauge sich geklärt hat, so wird sie in die Präcipitirkästen (Rüttel- oder Schüttelkästen) geleitet, um dort gefällt zu werden.

Die Bildung des Vitriolschmandes erklärt sich auf folgende Weise:

Eisenvitriol 10 FeO, SO_3 Sauerstoff 5 O	bilden	unlösliches schwefelsaures Eisenoxyd (Vitriolschmand) 2 Fe_2O_3, SO_3. lösliches neutrales schwefelsaures Eisenoxyd 3 $(Fe_2O_3, 3 SO_3)$.

Bei einiger Verdünnung der Lauge zersetzt sich auch das neutrale Salz in basische und in freie Schwefelsäure.

§. 375.

Die Präcipitation der Lauge oder das Mehlmachen (brevetage) geschieht durch Zusatz eines Kalisalzes, wenn man Kalialaun, eines Ammoniaksalzes, wenn man Ammoniakalaun darstellen will. Die Lösung des Alkalisalzes wird der Fluß oder das Präcipitirmittel genannt. Indem die schwefelsaure Thonerde der Lauge mit dem Alkalisalze zusammentritt, bildet sich Alaun, welcher in dem Flüssigkeitsquantum, das in der Lauge und dem Fluß enthalten ist, in der Kälte sich nicht löst und daher zum größten Theile sich abscheidet. Die Bildung größerer Krystalle, welche Mutterlauge einschließen und dadurch verunreinigt würden, sucht man durch Umrühren der Lauge zu verhindern. Der Alaun scheidet sich in Gestalt eines feinen krystallinischen Pulvers als Alaunmehl aus, welches von der anhängenden Mutterlauge durch Waschen befreit werden kann. Die erforderliche Menge des Präcipitirmittels wird durch Proben ermittelt. Man bringt zu diesem Zwecke 100 Kubikcentimeter der Lauge in ein in Kubikcentimeter eingetheiltes Gefäß und setzt nun unter fortwährendem Schütteln des Gefäßes so lange eine kalt gesättigte Lösung des Präcipitirmittels hinzu, als der sofort ent-

stehende Niederschlag sich noch vermehrt. Man benutzt bei dieser Probe immer das leicht lösliche schwefelsaure Ammoniak, wobei man berücksichtigt, daß 1 Th. davon = 1,32 Th. schwefelsaurem Kali und 1,13 Th. Chlorkalium.

Früher wendete man als Fällungsmittel Holzaschenlauge, gefaulten Harn u. s. w. an, jetzt benutzt man entweder Chlorkalium (das von mehreren deutschen Salinen, z. B. Dürrenberg, von den Glasfabriken und aus dem Meerwasser in großer Menge geliefert wird), oder das als Rückstand von der Bereitung der Salpetersäure bleibende zweifach schwefelsaure Kali ($KO, 2\,SO_3, HO$), welches vorher mit Potasche und zwar mit einer an schwefelsaurem Kali reichen neutralisirt wird. Chlorkalium ist nur dann mit Vortheil anwendbar, wenn die Lauge größere Mengen von Eisenvitriol enthält, welcher sich damit zu schwefelsaurem Kali und Eisenchlorür umsetzt. Potasche ist nur dann möglich, wenn die Lauge die zur Neutralisation erforderliche Menge freier Schwefelsäure enthält, außerdem würde sich ein Theil der schwefelsauren Thonerde als unlöslicher Alaun abscheiden. Als Ammoniaksalz wendet man fast nur das schwefelsaure Salz an. In Hurlet in Schottland stellte man früher letzteres Salz dar, indem man die bei der Bereitung von Leuchtgas erhaltene wässerige Flüssigkeit in die Mutterlauge von Alaun destillirte, wo sich Eisenoxyd und Schwefeleisen abschied und eine Lösung von schwefelsaurem Ammoniak erhalten wurde. Schwefelsaures Natron kann zum Fällen des Alaunmehls nicht angewendet werden, da der sich hierbei bildende Natronalaun leicht löslich in Wasser ist.

100 Th. neutrale schwefelsaure Thonerde $Al_2O_3, 3\,SO_3$	brauchen zur Fällung	50,86 Th. neutrales schwefelsaures Kali, 47,80 Th. schwefelsaures Ammoniak.

Nachdem das Präcipitirmittel in der hinreichenden Menge kalten Wassers aufgelöst worden ist, leitet man die Lösung zu der Lauge in den Präcipitirkästen, während zwei Arbeiter mit hölzernen Krücken die Flüssigkeit wohl untereinander arbeiten und diese Arbeit wenigstens eine Stunde lang fortsetzen.

Die über dem Alaunmehl stehende Mutterlauge ist schwach grünlich gefärbt und enthält nur noch wenig Alaun, dagegen Chloreisen (Eisenchlorür und -chlorid), schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd, schwefelsaure Magnesia oder Chlormagnesium, je nachdem man zum Fällen des Alaunmehls sich der schwefelsauren Salze oder der Chlormetalle bedient hatte. Man verarbeitet sie auf unreinen Alaun, Eisenvitriol oder benutzt sie zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak. Wenn zur Alaunfabrikation ein magnesiahaltiger Alaunschiefer angewendet worden, so findet sich in der

Mutterlauge gewöhnlich so viel an Magnesiasalzen, daß deren Abscheidung lohnend ist, dies ist z. B. der Fall auf dem Alaunwerke Klein-Umstand bei Essen und zu Garphyttan in Schweden. In Frankreich kommt die eingedickte Rohlauge unter dem Namen Magma in den Handel.

§. 376.

Das so gewonnene Alaunmehl wird gewaschen, um es von anhängender Mutterlauge zu befreien. Zu diesem Zwecke benutzt man eine Waschbank, eine aus etwa vier Fuß breiten Bohlen gefertigte geneigte Ebene, die sich unter einem Winkel von etwa 15° gegen den Horizont neigt. Unter der Waschbank befindet sich ein Sumpf, zur Aufnahme des abfließenden Waschwassers bestimmt. Hier wird nun das den Präcipitirkästen entnommene Alaunmehl mit kaltem Wasser gewaschen. Das in den Sumpf ablaufende Wasser wird mit neuer Alaunlauge versotten.

Das gewaschene Alaunmehl wird durch Umkrystallisiren in die Form von größeren Krystallen gebracht, wodurch der Alaun größere Reinheit erhält als in der Gestalt von Alaunmehl. In den deutschen Alaunwerken löst man zu diesem Zwecke das Alaunmehl in 40 Proc. seines Gewichtes siedendem Wasser in hölzernen, mit Blei ausgefütterten Bottichen (Wachspfannen) und leitet die heiße Lösung in die Krystallisir- oder Wachsfässer, gewöhnliche, aus hölzernen Dauben gefertigte Fässer, von denen jedes etwa 250 Liter faßt. Die Krystallisation des Alauns in denselben erfolgt sehr bald und ist je nach der Temperatur der Luft in 8—10 Tagen beendigt. Nach vollendeter Krystallisation findet sich nur in der Mitte des Fasses noch eine geringe Quantität flüssiger Lauge, während der ganze übrige Raum mit Alaunkrystallen angefüllt ist. Das Faß wird umgestürzt, um die Lauge abfließen zu lassen. Um beim Transport des Alauns die Holzfracht zu sparen, welche durch Verpacken des Alauns in Fässer nothwendig veranlaßt würde, zerschlägt man die fest zusammenhängende Krystallmasse nicht, sondern verschickt sie in der ursprünglichen Tonnenform. Man nennt die Krystallisation des Alauns das Wachsmachen und die reinen Krystalle die Wachskrystalle.

Zweckmäßiger als mit heißem Wasser geschieht das Auflösen des Alauns mit Wasserdämpfen. In Balmünster besteht der zum Auflösen des Alauns angewendete Apparat aus einem starken hölzernen, mit Blei gefütterten Bottiche, an dessen oberem Theile sich ein sehr dicker Bleitrichter, in welchen der aufzulösende Alaun geworfen wird, befindet, und in welchem überall kleine Löcher angebracht sind. In den oberen Theil des Bottichs führt ein kupfernes Rohr Wasserdämpfe zu. Der Trichter wird in dem Maße, als

der Alaun durch den Dampf aufgelöst wird, gefüllt erhalten. Die erhaltene Lösung fließt in Fässer, in denen sie krystallisirt. 1400 Kilogr. solcher gesättigter Lösung geben 1165 Kilogr. krystallisirten Alaun.

Auf den Alaunwerken von Hurlet fällt die Abscheidung des Alaunmehls weg; hier versetzt man die bis zur gehörigen Concentration abgedampfte rohe und geklärte Rohlauge mit Chlorkalium oder schwefelsaurem Ammoniak und läßt krystallisiren. Nach etwa einer Woche haben sich braune Krystalle (a) ausgeschieden; die davon getrennte Flüssigkeit giebt reinere Krystalle (b) und eben solche werden auch erhalten durch Umkrystallisiren der Krystalle (a) aus der Mutterlauge von den Krystallen (b). Letztere werden nochmals umkrystallisirt und geben verkäuflichen Alaun (c).

Wilson fand in verschiedenen Krystallisationen:

	(a)	(b)	(c)
Schwefelsäure	34,33	36,08	35,57
Thonerde	6,44	9,60	11,40
Eisenoxyd	4,52	0,88	Spur
Kali	2,33	0,73	0,83
Ammoniak	2,81	3,83	3,42
Wasser	49,31	48,88	48,78

3 Th. Alaunschiefer geben dort 1 Th. verkäuflichen Alaun. Von dem Alaunschiefer zu Lüttich in Belgien braucht man 4,671,000 Kilogr. Alaunschiefer, um 100,000 Kilogr. Alaun zu erzeugen, so daß man aus dem verwitterten Schiefer nur 3 und aus dem rohen gar nur 2 Proc. gewinnt; zu Valmünster (im Moseldepartement) erhält man 23 Proc. Nach Ph. Grouvelle verarbeitete man im Jahre 1836 daselbst täglich 10,000 Liter Lauge zu 25° B., welche beiläufig 1000 Kilogr. Alaun und ebenso viel Eisenvitriol gaben. Auf 650 Kubikklafter oder 4800 Kubikmeter Alaunschiefer braucht man in Valmünster 50,000 Kilogr. schwefelsaures Kali und 6—700,000 Kilogr. Steinkohlen und erzielt damit 200,000 Kilogr. Alaun und eine gleiche Quantität Eisenvitriol, so daß der Alaunschiefer, den Kubikmeter zu 1800 Kilogr. gerechnet, wie oben erwähnt, 23 Proc. Alaun abwarf.

§. 377.

Darstellung des Alauns aus Thon und Schwefelsäure.

In neuerer Zeit hat man angefangen, Alaun aus eisenfreiem Thone und Schwefelsäure darzustellen. Nach einer früheren Angabe von Chaptal (1792) brennt man Thon hart, schlägt ihn in kleine Stücke und breitet diese auf dem Boden einer mit Blei ausgefütterten Kammer aus. In jener verbrennt man Schwefel und Salpeter nach und nach in kleinen Portionen. Es bildet sich nach und nach auf der Oberfläche des Thones eine Auswitterung

von schwefelsaurer Thonerde, welche mit Wasser ausgelaugt wird. Die Lauge wird zur Gare versotten, mit schwefelsaurem Kali oder Chlorkalium präcipitirt und mit dem Alaunmehl verfahren, wie oben angegeben.

Curaudau schlug vor, 10 Kilogr. weißen eisenfreien Thon mit $^1/_2$ Kilogr. Kochsalz in Wasser gelöst anzukneten, aus der Masse Kugeln zu formen, diese Kugeln zu trocknen und zu brennen, nach dem Brennen zu pulvern und dann mit $2^1/_2$ Kilogr. englischer Schwefelsäure zusammenzurühren, und, sobald keine salzsauren Dämpfe sich mehr entwickeln, noch 3 Liter Wasser hinzuzusetzen. Die Masse erhitzt sich und nimmt beträchtlich an Volumen zu. Darauf zieht man sie mit Wasser aus und fällt die geklärte Lauge mit schwefelsaurem Kali. Nach einer andern Vorschrift desselben Chemikers sollen die zum Brennen vorbereiteten Kugeln aus einem Gemenge von 100 Th. Thon, 5 Th. schwefelsaurem Kali, 2 Th. Salpeter und 2 Th. Schwefel bestehen.

Gegenwärtig nimmt man zur Bereitung der schwefelsauren Thonerde Thon, der möglichst frei sein muß von Kalk und kohlensaurem Eisenoxydul, und glüht ihn bei Zutritt der Luft, theils um das Eisen darin in Eisenoxyd überzuführen und daraus das Wasser zu entfernen, theils aber auch, um die Thonerde löslicher in Säuren zu machen. Durch die Entfernung des Wassers wird nämlich der Thon porös und erlangt die Eigenschaft, die Schwefelsäure durch Capillarität aufzunehmen. Der in der bekannten Fabrik von Fickentscher in Zwickau in Sachsen zur Fabrikation des Alauns verwendete Thon besteht aus:

Thonerde	27,0
Kieselerde	66,0
Eisenoxyd	3,0
Kali	2,0
Kalk, Magnesia	0,8
Wasser	1,2
	100,0

Man trägt den schwach geglühten und pulverisirten Thon (100 Th.) in Schwefelsäure (150 Th.) von 50% ein, die vorher in einer Bleipfanne bis nahe zum Sieden erhitzt worden ist. Die Masse schäumt auf und verdickt sich. Man läßt sie in eisernen Kästen erstarren. Sodann zieht man sie mit Wasser oder besser mit Lauge, die man beim Waschen des Alauns erhält, aus, läßt die Flüssigkeit absetzen und kocht sie nach dem Klären mit der nöthigen Menge zweifach schwefelsauren Kalis, das in der gedachten Fabrik als Nebenproduct der Weinsäuregewinnung abfällt. Man überläßt die Mischung in bleiernen Pfannen der ruhigen Krystallisation. Der so gewonnene Rohalaun wird mit Wasser gewaschen, sodann in Wasser gelöst und die

Lösung während des Erkaltens in einer flachen Bleipfanne gerührt, wodurch man Alaunmehl erhält, das mit Wasser abgespült und dadurch von aller Mutterlauge befreit wird. Man verwendet dieses Alaunmehl, ohne es in Krystalle zu verwandeln.

Zu Linz am Rhein leitet man die beim Rösten von Zinkblende sich bildende schweflige Säure auf Kupferschiefer und erhält dadurch schwefelsaure Thonerde, die man auslaugt und nach dem Entfernen aller fremdartigen Bestandtheile mit einem Kalisalze mengt.

Beachtung als Material zur Alaunfabrikation verdienen die Koks der sogenannten Boghead-Kohle, welche gegenwärtig zur Bereitung von Leuchtgas und auch als Brennmaterial häufige Anwendung findet. Herapath fand nämlich in der Asche dieser Kohle gegen 30 Proc. in Säuren lösliche Thonerde neben nur geringen Mengen von Eisenoxyd.

Versuche, die Thonerde des Thons vor dem Behandeln mit Schwefelsäure in Kali-Aluminat überzuführen und dieses durch Schwefelsäure sofort in Alaun zu verwandeln, stehen noch vereinzelt da, obgleich gewiß eine Alaundarstellung nach diesem Principe vortheilhaft wäre. Eine darauf bezügliche Vorschrift ist folgende: Man bildet aus 110 Th. weißem Töpferthon, 60 Th. Potasche und der nöthigen Menge Wasser Ziegel, die nach dem Trocknen in einem Ziegelofen gebrannt werden, bis das Kali der Potasche den Thon aufgeschlossen hat und die Kohlensäure der Potasche ausgetrieben worden ist. Nach dem Erkalten werden die Ziegel zum feinsten Pulver gemahlen, einige Zeit an der Luft liegen gelassen und dann mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Wenn das Erhitzen weit genug getrieben wurde, so ist aller Thon aufgeschlossen, alle Kieselerde scheidet sich pulverförmig ab und man erhält eine so concentrirte Alaunlösung, daß diese beim Erkalten und Rühren sofort Alaunmehl giebt. Aus 1 Ctr. gepulvertem Töpferthon, 60 Pfd. Potasche und $1^1/_4$ Ctr. englischer Schwefelsäure soll man nach diesem Verfahren $3^1/_2$ Ctr. Alaunmehl erhalten.

Die Darstellung von Alaun mit Hülfe von Feldspath nach Vorschlägen von Sprengel, Turner und Muspratt ist bereits Bd. II. p. 18 und 19 geschildert worden.

§. 378.

Eigenschaften des Alauns.

Der Kalialaun ($KO, SO_3 + Al_2O_3, 3\,SO_3 + 24\,HO$) besteht in 100 Theilen aus:

Kali	9,95	KO	47,2
Thonerde	10,83	Al_2O_3	51,4

Schwefelsäure	33,71	4 SO_3	160
Wasser	45,51	24 HO	216
	100,00		474,6

krystallisirt leicht und deutlich in regulären Octaëdern, verliert bei 60° C. 18 Aequivalente Wasser, schmilzt bei 92° in seinem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit und bleibt nach dem Erkalten noch längere Zeit flüssig, bevor er zu einer Krystallmasse erstarrt. Nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, verliert er unter starkem Aufblähen sein Wasser und geht in gebrannten Alaun (Alumen ustum) über, der als weiße, poröse, zerreibliche Masse erscheint. In der Weißglühhitze zersetzt sich der Alaun in:

1 Aeq. Kalialaun giebt:
- Thonerde Al_2O_3 } als Rückstand
- schwefelsaures Kali KO, SO_3 } als Rückstand
- wasserfreie Schwefelsäure n SO_3
- schweflige Säure n SO_2
- Sauerstoffgas n O

Durch Glühen mit Kohle bildet der Kalialaun eine pyrophorische Masse. Mit Kochsalz erhitzt, entwickelt der Alaun Salzsäure. Eine concentrirte Alaunlösung bildet beim Kochen mit Chlorkalium einen Absatz von unlöslichem Alaun. Eine Lösung von Alaun, Kochsalz und Salpeter enthält freies Chlor und löst Gold auf.

100 Th. Wasser von	lösen	Th. Kalialaun
0°	3,9	
10°	9,5	
20°	15,13	
30°	22,01	
40°	30,92	
50°	44,11	
60°	66,65	
70°	90,67	
80°	134,47	
90°	209,31	
100°	357,48	

Die Lösung schmeckt süßlich zusammenziehend und reagirt sauer; in Folge dieser sauren Reaction entwickelt Alaun mit Kochsalz erhitzt Salzsäure, und zerstört concentrirte Alaunlösung die blaue Farbe des Ultramarins.

Fast jeder Alaun des Handels enthält Spuren von Eisen und zwar in Gestalt von Eisenalaun. So findet sich in dem römischen Alaun 0,0005, im Alaun von Lüttich 0,001, von Javelle bei Paris 0,0008, in dem englischen Alaun 0,0012 schwefelsaure Thonerde. Man befreit die Lösung des Alauns vom Eisen durch Zusammenbringen mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz oder durch Digestion mit einer Lösung von Schwefelkalium.

Im ersteren Falle scheidet sich das Eisen als Berlinerblau, im zweiten als Schwefeleisen ab; die über den Niederschlägen stehenden klaren Lösungen sind eisenfrei.

§. 379.

Der Ammoniakalaun ($NH_4O, SO_3 + Al_2O_3, 3 SO_3 + 24 HO$) besteht in 100 Theilen aus:

Ammoniak	3,89	NH_3	17
Thonerde	11,90	Al_2O_3	51,4
Schwefelsäure	36,10	$4 SO_3$	160
Wasser	48,11	25 HO	225
	100,00		453,4

und ist durch Krystallform und Ansehen nicht von dem Kalialaun zu unterscheiden. Man fabricirt ihn häufiger in England als in Deutschland. Wegen des hohen Preises des Kalis und der überhandnehmenden billigen Darstellung von Ammoniaksalzen in Folge der Steinkohlengasbereitung ist es wahrscheinlich, daß der Ammoniakalaun mit der Zeit den Kalialaun verdrängen wird. In Folge des kleineren Atomgewichtes des Ammoniaks und des sich daraus ergebenden größeren Thonerdegehaltes ist der Ammoniakalaun auch dem Kalialaun vorzuziehen. Beim starken Erhitzen des Ammoniakalauns entweicht schwefelsaures Ammoniak, Wasser und Schwefelsäure, während reine Thonerde zurückbleibt.

100 Th. Wasser von	0°	lösen	5,22	Th. Ammoniakalaun
" " " "	10°	"	9,16	" "
" " " "	20°	"	13,66	" "
" " " "	30°	"	19,29	" "
" " " "	40°	"	27,27	" "
" " " "	50°	"	36,51	" "
" " " "	60°	"	51,29	" "
" " " "	70°	"	71,97	" "
" " " "	80°	"	103,08	" "
" " " "	90°	"	187,82	" "
" " " "	100°	"	421,90	" "

§. 380.

Der Natronalaun ($NaO, SO_3 + Al_2O_3, 3 SO_3 + 24 HO$) besteht in 100 Theilen aus:

Natron	6,8	NaO	31,2
Thonerde	11,2	Al_2O_3	51,4
Schwefelsäure	34,9	$4 SO_3$	160
Wasser	47,1	24 HO	216
	100,0		458,6

Seine Darstellung mit schwefelsaurer Thonerde und Glaubersalz ist eben so leicht wie die Bereitung des Kalialauns und er würde jedenfalls wegen des niedrigen Preises des schwefelsauren Natrons vortheilhaft anzuwenden sein, wenn nicht seine große Löslichkeit in Wasser die Ausscheidung aus seiner Mutterlauge verhinderte. Da sich das Eisen aus ihm nicht durch Umkrystallisiren entfernen läßt, so muß man zu seiner Darstellung eisenfreie schwefelsaure Thonerde und eisenfreies Glaubersalz anwenden.

Der Natronalaun bildet Octaëder ganz vom Ansehen des Kalialauns, ist leicht zerreiblich und verwittert an trockner Luft. Bei 40 — 50° werden die Krystalle trübe und verlieren ihr Wasser, ohne zu zerfallen. Sie lösen sich in 2,14 Th. Wasser von 13° und in 1 Th. von 100°.

Da der Natronalaun so billig herzustellen ist, so wird vielleicht derselbe im verwitterten Zustande Eingang in die Industrie finden können. In Krystallform wird dies nicht möglich sein, weil sein theilweises Verwittern den Consumenten nöthigen würde, stets eine Probe auf den zurückgebliebenen Wassergehalt anzustellen. Der Natronalaun würde für die technische Anwendung manchen Vorzug gegen den Kalialaun darbieten. Sein Aequivalent ist etwas geringer; ferner ist derselbe in kaltem Wasser so löslich, daß die Darstellung der concentrirtesten Lösungen kein Brennmaterial und keine Kesselvorrichtung erheischt.

Kali- und Natronalaun können nicht zusammen krystallisiren. Aus jeder gemischten Lösung beider Alaune krystallisirt der Kalialaun ganz rein, den Natronalaun zurücklassend.

Der neutrale oder kubische Alaun (Würfelalaun) ($KO, SO_3 + Al_2O_3, 2 SO_3$ *) wird erhalten, indem man dem Alaun Thonerde durch Zusatz von kohlensaurem Kali oder Natron entzieht, bis Thonerde sich auszuscheiden beginnt, oder Alaunlösung mit Thonerdehydrat digerirt. Man stellt ihn ferner durch Kochen von 12 Th. Alaun und 1 Th. gelöschtem Kalk in Wasser dar. Die Flüssigkeit liefert beim Erkalten Würfel, welche zu gewissen Anwendungen in der Färberei und Zeugdruckerei vor dem gewöhnlichen Alaun den Vorzug verdienen, weil sie durch keine saure Reaction die Nüancen der Farben zu verändern im Stande sind. Ammoniakalaun giebt, auf ähnliche Weise behandelt, ebenfalls einen neutralen Ammoniakalaun.

Der unlösliche Alaun, basischer Alaun (Alun aluminé, alun saturé de sa terre, $KO, SO_3 + Al_2O_3, SO_3$), durch Kochen einer Alaun-

*) Nach Untersuchungen von Loivel ist der kubische Alaun dem gewöhnlichen octaëdrischen Alaun gleich zusammengesetzt und enthält ebenfalls 24 Aequiv. Krystallwasser.

lösung mit Thonerdehydrat erhalten, ist ein in Wasser unlösliches, weißes Pulver, besteht nach Riffault aus:

Kali	10,82
Thonerde	35,17
Schwefelsäure	36,19
Wasser	17,82

und nähert sich in seiner Zusammensetzung der des reinen Alaunsteins. Er löst sich in Essigsäure.

Ein in neuerer Zeit aus China nach England gebrachter Alaun bestand nach Muspratt aus:

Kali	10,44
Thonerde	11,38
Schwefelsäure	34,06
Wasser	43,12
Verlust	1,00
	100,00

§. 381.

Schwefelsaure Thonerde.

In neuerer Zeit findet sich unter dem Namen concentrirter Alaun freie schwefelsaure Thonerde in dem Handel und erscheint in platten, viereckigen, zolldicken Tafeln, ist von weißer Farbe und schwach durchscheinend und läßt sich mit einem Messer wie Käse schneiden. Er löst sich leicht in Wasser, schmeckt süßlich herb, jedoch viel intensiver als gemeiner Alaun. Im Tiegel erhitzt, schwillt er auf und schmilzt zuletzt zu einer gummiartigen Masse, welche beim stärkern Erhitzen schwefelsaure Dämpfe in geringer Menge abgiebt. Die geglühte Masse löst sich leicht und vollständig in Wasser auf.

Nach dem Patente von W. Wiesmann (1840) stellt man den concentrirten Alaun auf folgende Weise dar: Man calcinirt möglichst eisenfreien Thon bei mäßiger Rothglühhitze, mahlt ihn dann zu Pulver und versetzt dasselbe in bleiernen Pfannen mit so viel concentrirter Schwefelsäure von 66° B., daß er dadurch fast ganz, jedoch nicht vollständig aufgelöst werden kann und erhitzt zu diesem Zwecke die Pfanne durch Dampf. Die Masse wird unter beständigem Umrühren zur Trockne verdampft und die trockne Masse mit siedendem Wasser ausgezogen. Man läßt die Flüssigkeit sich absetzen und fällt dann aus ihr mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz das Eisen; die von dem Berlinerblauniederschlage klar abgezogene Flüssigkeit ist nun eine Lösung von reiner Thonerde; sie wird so weit abgedampft, daß sie beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt.

Mohr erhielt (1840) bei der Analyse von käuflicher schwefelsaurer Thonerde:

Thonerde	13,91
Schwefelsäure	36,24
schwefelsaures Kali	1,50
Wasser	49,60

Das Kali rührt theils von dem angewendeten Thon, theils auch von dem Blutlaugensalz her.

Muspratt fand in schwefelsaurer Thonerde aus den Alaunwerken bei Plympton:

Thonerde	17,81
Schwefelsäure	33,19
Wasser	49,0
Kalk	Spur
	100,00

Wilson (1855) in sogenanntem concentrirten Alaun von Pattinson und Comp. in Newcastle:

Thonerde	18,78
Schwefelsäure	38,27
Wasser	42,95
	100,00

Die Resultate vorstehender Analysen entsprechen ziemlich genau der Formel $Al_2 O_3, 3 SO_3 + 18 HO$.

Nicht immer ist jedoch die schwefelsaure Thonerde so rein als die von den genannten Analytikern untersuchten Proben, so fand z. B. Wildenstein in einem concentrirten Alaun, der als eine weiße, aus kleinen undeutlichen Krystallen bestehende Masse erschien, mehr als 11 Proc. Eisenvitriol.

Der allgemeinen Verbreitung des Präparates stehen Hindernisse verschiedener Art entgegen. Früher glaubte man, daß der concentrirte Alaun bezüglich der Herstellung von essigsaurer Thonerdebeize wesentliche Vortheile habe, indem man, da er kein schwefelsaures Kali enthält, bei seiner Zersetzung durch essigsaures Bleioxyd $^1/_4$ des früher verbrauchten Bleizuckers erspart. Es hat sich aber herausgestellt, daß die schwefelsaure Thonerde den Alaun zur Herstellung der essigsauren Thonerde nicht vollständig zu ersetzen vermag, das Vorhandensein einer beträchtlichen Menge essigsauren Kalis oder essigsauren Ammoniaks ist keineswegs überflüssig für den Färber und Zeugdrucker; ferner ist es weit schwieriger und kostspieliger, den concentrirten Alaun eisenfrei darzustellen, als den gewöhnlichen Alaun; endlich ist es ein großer Uebelstand, daß jenes Präparat sehr verschieden in seinem Wasser- und selbst in seinem Säuregehalt sein kann. Darin liegt der Grund, warum es von den Papierfabrikanten noch immer nicht anstatt des Alauns angewandt

wird. Denn für diese Anwendung ist natürlich das schwefelsaure Alkali völlig unnütz.

Da nun zu vielen Anwendungen das schwefelsaure Alkali im Alaun verloren geht, so hat Frankland (1856) vorgeschlagen, aus dem Alaun das Alkalisalz wieder abzuscheiden und das Thonerdesalz als bloße schwefelsaure Thonerde in den Handel zu bringen. Am vortheilhaftesten bedient man sich hierzu des Ammoniakalauns. Man löst denselben in der Wärme in seinem dreifachen Gewicht Wasser auf und leitet in die Auflösung ammoniakalische Dämpfe, welche dadurch erzeugt werden, daß man durch eine Mischung von ammoniakalischem Gaswasser und kaustischem Kalk Wasserdampf leitet. Das Einleiten dieser Dämpfe wird fortgesetzt, bis die Thonerde aus der Alaunlösung vollständig gefällt ist und die Flüssigkeit basisch zu reagiren anfängt. Dann trennt man den aus Thonerde oder basisch-schwefelsaurer Thonerde bestehenden Niederschlag durch Filtriren und Auswaschen von der Flüssigkeit, löst ihn in so viel verdünnter Schwefelsäure, als zur Bildung neutraler schwefelsaurer Thonerde nöthig ist, wieder auf, dampft die Auflösung ab, so daß sie beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, und bringt diese als schwefelsaure Thonerde in den Handel. Die von dem Thonniederschlage getrennte Flüssigkeit, welche sowol das im Alaun enthalten gewesene, als das neugebildete schwefelsaure Ammoniak enthält, wird ebenfalls abgedampft und dadurch das Ammoniaksalz als verkäufliches Product gewonnen. Bei Kalialaun verfährt man ebenso, erhält aber dabei statt des schwefelsauren Ammoniaks ein Gemenge dieses Salzes mit schwefelsaurem Kali. Man kann entweder diese beiden Salze durch Krystallisation von einander trennen oder das Gemenge derselben als Düngesalz oder zu anderen Zwecken in den Handel bringen.

§. 382.

Anwendung des Alauns und der schwefelsauren Thonerde.

Der Alaun findet in Folge der großen Verwandtschaft der in ihm enthaltenen Thonerde zu den Gespinnstfasern, namentlich Wolle und Baumwolle einestheils, anderntheils zu den Farbstoffen, Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, insofern die Thonerde die Verbindung des Farbstoffes mit der Faser vermittelt. Auf der Eigenthümlichkeit des Thonerdehydrates, mit den Farbstoffen Verbindungen einzugehen, beruht die Anwendung des Alauns zur Darstellung der Lackfarben. Der Alaun dient ferner als Läuterungsmittel beim Ausschmelzen des Talges, zum Härten des Gypses und zur Darstellung der essigsauren Thonerde. In der Weiß- oder Alaungerberei macht eine Lösung von Alaun und Kochsalz die geschwellten Häute

weißgar. Der Alaun dient ferner als Klärungsmittel vieler Flüssigkeiten, z. B. schlammigen Trinkwassers, im letzteren Falle werden, indem der Alaun aus dem Schlamm Thonerde aufnimmt und in unlösliches Alaun übergeht, die in dem Wasser suspendirten Unreinigkeiten von dem niederfallenden Alaun eingehüllt und die Flüssigkeit wird dadurch geklärt. Eine siedend gesättigte Lösung von 1 Th. Alaun, 1 Th. Kochsalz und 2 Th. Salpeter wird zum Färben des Goldes (Bd. I. p. 360) benutzt.

§. 383.

Essigsaure Thonerde.

Die essigsaure Thonerde (acetate alumine, *acetate of alumia*) wird durch Zersetzung von schwefelsaurer Thonerde mit essigsaurem Bleioxyd, Baryt oder Kalk erhalten; die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet; die zurückbleibende Masse ist gummiartig und nicht krystallisirbar, zerfließlich und sehr zusammenziehend. In der Wärme wird sie leicht unter Abgabe von Essigsäure zersetzt. Nach W. Crum enthält die Lösung nicht dreifach essigsaure Thonerde ($Al_2 O_3$, $3 C_4 H_3 O_3$), sondern ist eine Mischung von zweifach essigsaurer Thonerde ($Al_2 O_3$, $2 C_4 H_3 O_3$) mit 1 Aequiv. freier Essigsäure. Die Lösung zur Trockne verdampft, ist zweifach essigsaure Thonerde ($Al_2 O_3$, $2 C_4 H_3 O_3 + 4 Aq.$). Läßt man sie an der Luft verdunsten, so geht die essigsaure Thonerde unter Verlust von Essigsäure in eine in Wasser vollkommen unlösliche Verbindung (basisch essigsaure Thonerde) über. Im reinen Zustande findet diese Verbindung weit seltener Anwendung als mit Alaun, essig- und schwefelsaurem Kali oder Ammoniak vermischt, in welchem Zustande sie die Rothbeize (mordant rouge) bildet.

Soll neutrale essigsaure Thonerde mit Hülfe von Alaun dargestellt werden, so wendet man auf 100 Th. Bleizucker 62,6 Th. Alaun an, wenn die Zersetzung gegenseitig eine vollständige sein soll. Meist nimmt man aber den Alaun im Ueberschuß und stellt die Rothbeize im Großen auf folgende Weise dar: Man löst in einer hölzernen Kufe 3 Kilogr. Alaun in 100 Litern Wasser und andererseits 3 Kilogr. Bleizucker in 300 Litern Wasser und vermischt beide Lösungen. Die von dem Niederschlage von schwefelsaurem Bleioxyd klar abgezogene Flüssigkeit, aus essigsaurer Thonerde und überschüssigem Alaun bestehend, kann sofort benutzt oder erst durch Verdunsten concentrirt werden. Vortheilhafter ist es, Alaunlösung vorher durch kohlensaures Natron in unlöslichen Alaun zu verwandeln und diesen dann in Essigsäure zu lösen.

Die essigsaure Thonerde kommt nicht in den Handel, sondern wird von den Consumenten selbst bereitet; sie zeigt fast nie eine constante Zusammensetzung, was davon herrührt, daß man zum Zersetzen des Alauns bald Bleizucker, bald essigsauren Kalk, bald essigsaures Natron verwendet und zwar diese Zersetzungsmittel in sehr verschiedenen Mengen. Man setzt zuweilen der Rothbeize Mittel zu, die deren schnelles Trocknen auf den Stoffen verhindern sollen, z. B. Chlorzink, Kochsalz und Salmiak. Arsenige Säure, die man früher oft zusetzte, wird zu diesem Zwecke nicht mehr verwendet.

Man verwendet die essigsaure Thonerde als Beize in der Baumwollfärberei und Zeugdruckerei, sowie zum Wasserdichtmachen von Wollgeweben [1]).

---

[1]) Wagner, Jahresbericht d. chem. Technologie 1855 p. 378; 1856 p. 371.

Die Thonwaaren.

§. 384.

Geschichtliches.

Die Kunst, aus Thon Geschirre zu verfertigen und solche im Feuer hart zu brennen, ist ohne Zweifel eine der ältesten und derjenigen Erfindungen, welche mit den ersten Spuren der Civilisation auftraten und fast bei allen Völkern selbständig gemacht wurden, eine der ersten, die der Mensch ausbeutete, sobald er sich mit Waffen und mit Kleidung versehen hatte. Die ersten Bewohner der Erde siedelten sich an den Ufern der Flüsse an; sie wurden bald gewahr, daß der bei Ueberschwemmungen zurückgelassene Schlamm eine große Plasticität besitze, sich in beliebige Formen bringen lasse und diese Formen auch nach dem Trocknen beibehalte. Sie fühlten sich veranlaßt, von dieser Eigenschaft des Flußschlammes Gebrauch zu machen und große Gefäße zum Aufbewahren des Getreides und anderer trockener Nahrungsmittel daraus herzustellen, welche sich, ohne zu zerbrechen, transportiren ließen. In dieser Urperiode der Herstellung ungebrannter Thongefäße verharrte die Töpferei lange Zeit; es war ein unermeßlicher Schritt nach vorwärts, als man gefunden hatte, daß durch die Einwirkung des Feuers die rohen Thongefäße einen großen Theil ihrer Zerbrechlichkeit verloren und besonders die unangenehme Eigenschaft einbüßten, mit Wasser zusammengebracht zu erweichen. Die gebrannten Gefäße besaßen aber der beim Gebrauche nachtheiligen Eigenschaften noch so manche; man verstand es noch nicht, die Temperatur beim Brennen dergestalt zu steigern, daß durch eine angehende Sinterung die Masse ihre Porosität und Absorptionsfähigkeit eingebüßt hätte; es war deshalb eine neue Errungenschaft, als man die poröse Masse mit einer glasigen, für Flüssigkeiten undurchdringlichen Schicht überzog, mit andern Worten, als man die gebrannten Thongefäße zu glasiren erfand. Welches Volk die Glasur erfunden habe, läßt sich schwerlich mit Genauigkeit angeben; die Kenntniß der Glasur muß indessen sehr alt sein, denn schon Jesus Sirach sagt

(Kap. 39, Vers 34): „Ein Töpfer muß bei seiner Arbeit sein, die Scheibe mit seinen Füßen umtreiben und immer mit Sorgen sein Werk machen und hat sein gewiß Tagewerk; er muß mit seinen Armen aus dem Thone sein Gefäß formiren und sich zu seinen Füßen müde bücken; er muß denken, wie er es fein glasire u. s. w." Vielleicht sind die alten Aegypter die Erfinder der Glasur, denn unter den alten ägyptischen Alterthümern finden sich viele bemalte und glasirte Thongegenstände, namentlich Bausteine. Die Chinesen — so sagt man — sollen in ihren Archiven seit Jahrtausenden eine Suite von Darstellungen ihrer Kaiser aufbewahren, welche mit Glasur oder Schmelzfarben bedeckt sind. Wie so mancher andere Industriezweig, scheint auch das Töpfergewerbe zuerst von den Aegyptern ausgeübt und von diesen auf die Israeliten übergegangen zu sein. Zur Zeit des Moses stand das Töpfergewerbe in hohem Ansehen, so daß sich im Geschlechtsverzeichnisse des Stammes Juda eine Töpferfamilie findet, welche für den König gearbeitet und in dessen Garten gewohnt hat. In Europa zeichneten sich die Etrusker durch Kunstfertigkeit und verschiedene Farben ihrer Töpferarbeit aus; zur Zeit des Plinius waren besonders die Städte Tralles in Lydien, Erythrea in Jonien, Adria in Oberitalien, Rhegium und Cumä in Unteritalien ihrer Töpferwaaren wegen berühmt. Bei den Griechen sehen wir bereits die Töpferei vom Geiste der Kunst durchdrungen und gehoben. Die Töpferei bildete bereits ein ansehnliches Gewerbe, besonders zu Athen, Corinth, Aegina und auf Samos; in ersterer Stadt war ein besonderes Viertel, Keramikos [1]) genannt, welches den Töpfern vorzugsweise angewiesen war.

§. 385.

Die ersten glasirten Thonwaaren, die man kennt, waren mit kieselsaurem Alkali glasirt, erst im 12. oder 13. Jahrhundert tritt die Bleiglasur, von einem Töpfer in Schelstadt im Jahre 1283 erfunden, auf, um nicht wieder vom Schauplatz abzutreten. Alle Versuche, die Bleiglasur durch eine minder gesundheitsschädliche zu ersetzen, sind bis auf den heutigen Tag fruchtlos geblieben. Bis gegen das 14. Jahrhundert verwendete man in Europa nur plastischen Thon zu irdenen Gegenständen, deren Masse immer mehr oder weniger gefärbt war; die durchsichtige Bleiglasur, womit man diese

[1]) Man könnte in Deutschland den technologischen Theil der Thonindustrie mit dem Namen Keramologie bezeichnen, ebenso wie man in Frankreich dafür den Namen la Céramique braucht. Das Wort κεραμος bedeutete ursprünglich nur das Horn, welches man als Trinkgefäß benutzte; später dehnte man seine Bedeutung aus und bezeichnete damit jedes irdene Gefäß und später die Töpferei selbst.

Waaren überzog, maskirte die unangenehme Farbe der Geschirre nicht. Der Zusatz von Zinnoxyd, welcher die Glasur weiß und undurchsichtig machte und sie in Email überführte, war daher ein epochemachender Fortschritt in der Thonwaarenfabrikation. Die weiße Emailschicht verdeckte die darunter liegende röthliche Masse des gebrannten Thones und erhöhte die Schönheit des daraus gefertigten Gegenstandes.

Den Arabern und den Mauren Spaniens gehört die Ehre der Entdeckung dieser wichtigen Verbesserung. Das emaillirte Thongeschirr verbreitete sich bis nach Italien und nahm nach und nach durch verbesserte Darstellungsart und besseres Material, namentlich durch die Bemühungen von Lucca della Robbia in Florenz (gegen 1430) und Orazzio Fontana zu Pesaro (gegen 1540), den Entdeckern der unter dem Namen Majolica bekannten Geschirre, an Schönheit zu. Fast zu der nämlichen Zeit sehen wir auch in Deutschland, in der kunstsinnigen Reichsstadt Nürnberg, das emaillirte Thongeschirr auftreten. Auf welcher hohen Stufe überhaupt im 15. Jahrhundert die Töpferei in Deutschland stand, das zeigen die kunstvoll gearbeiteten Wein- und Bierkrüge mit plastischen Zierden und zum Theil mit farbiger Glasur, die wir beim Ausgange des Mittelalters in Franken und am Niederrhein überall hin sich verbreiten sehen.

In Frankreich zeichnete sich in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts Bernard de Palissy (Bernard des Tuileries) aus; in seinen Schriften: De l'art de terre, de son utilité, des émaux et du feu, ferner des terres d'argile, verbreitete er seine Erfahrungen über das Einschmelzen von Farben auf gebrannte Thongeschirre, über die verschiedene Qualität der einzelnen Thonarten zur Herstellung der letztern und über das Verfahren der Herstellung der Fayence. Seine Bemühungen hatten indessen nicht den Erfolg, den sie verdient hätten, und nicht durch Palissy, sondern durch italienische Arbeiter wurde die berühmte Fayencefabrik zu Nèvres gegründet, welche bis gegen das Ende des 18. Jahrhunderts ihren Ruf zu bewahren verstand.

Die bis dahin blühende Industrie der Thonwaaren erhielt einen Stoß, als zuerst durch die Portugiesen, dann durch die Holländer chinesisches und japanisches Porcellan in Europa eingeführt wurde. Die Fayence genügte nun den wohlhabendern Consumenten nicht mehr, die ärmern, wol noch gezwungen, sich der emaillirten Geschirre zu bedienen, vermochten indessen nicht, die Industrie zu unterstützen, die von nun an ihrem raschen Verfall entgegenging und zwar nicht allein durch die Einfuhr von asiatischem Porcellan, sondern hauptsächlich dadurch, daß man auch in Europa Porcellan darzustellen erfand. In Deutschland entdeckte Johann Friedrich Böttger (oder Böttcher) 1704 das braune Jaspisporcellan und 1710 das weiße oder harte

Porcellan; in Frankreich stellte man fast zu gleicher Zeit das Frittenporcellan dar.

Während Deutschland und Frankreich sich mit der Fabrikation von Porcellan beschäftigte, blieb auch England in der Verbesserung der Thonindustrie nicht zurück, sondern arbeitete unablässig, wenn auch in anderer Richtung, die durch Material und Localverhältnisse vorgeschrieben war. In Staffordshire war schon seit mehreren Jahrhunderten die Thonwaarenfabrikation von einiger Bedeutung; die über der Steinkohlenformation dort häufig vorkommenden Thonlager von guter Qualität und verschiedener Zusammensetzung mußten die Entwickelung dieser Industrie begünstigen, die jedoch nur Anfangs Geschirre gewöhnlicher Art producirte. Die Fabrikation nahm erst dann einen Aufschwung, als gegen das Jahr 1725 Astbury den Zusatz von gepulvertem Feuerstein zur Thonmasse, die vorher nur aus plastischem Thon hergestellt wurde, einführte, als wenige Jahre nachher der geniale Töpfer Josiah Wedgwood (1730 — 1795) die Thonindustrie reformirte und dadurch der Schöpfer der verbesserten britischen Thonwaarenfabrikation wurde. Das Vorkommen von vorzüglichem Brennmaterial in den Töpfereidistricten von Staffordshire, die ausgezeichnete Communication mit den wichtigsten Häfen durch Kanäle und Schienenwege haben diesem Bezirke auch dann noch bei weitem den größten Theil der gesammten Thonindustrie erhalten, als man, veranlaßt durch John Cookworth und Ryan, zur Fabrikation die entfernt gelegenen Lager von Kaolin und verwittertem Pegmatit (Cornishstone) von Dorsetshire und Cornwall und die Feuersteine von Kent zu verwenden begann. Es traten neue Massen und neue Verzierungen auf, als William Littler den phosphorsauren Kalk (weiß gebrannte Knochen) als Zusatz zur Porcellanmasse einführte, Sadler und Green und später John Turner von Gangley den Druck, besonders den Blaudruck, auf die Glasur erfanden.

Der Thon.

§. 386.

Eintheilung der Thonarten.

Brongniart (in seinem Traité des Arts céramiques) theilt die Thonarten ein in

1) feuerfeste (argiles apyres, *fire clay*): Porcellanerde (Kaolin), plastischer Thon,
2) schmelzbare (argiles fusibles): gemeiner Töpferthon, Walkerde,

3) kalkige oder aufbrausende (argiles effervescentes): Mergel, Lehm,

4) ockerige (argiles ocreuses): Röthel, Bolus, Ocker.

Die feuerfesten Thonarten sind bei der Temperatur der Porcellanöfen nicht zum Schmelzen zu bringen, sind häufig wenig bindend, schwinden bedeutend beim Brennen und brennen sich weiß. Zu ihnen gehören, wie angeführt, die Porcellanerde und der plastische Thon.

Die Porcellanerde oder der Kaolin [1]) (terre à porcelaine, kaolin, *porcelain earth, china clay*), durch Verwitterung des Feldspathes oder feldspathiger Gesteine entstanden, bildet eine feinerdige, zerreibliche, weiße oder grauliche, gelbliche oder röthliche, mager anzufühlende, wenig an der Zunge hängende Masse, welche mit Wasser einen mehr oder weniger plastischen Teig bildet. Da die Porcellanerde ein Verwitterungsproduct ist des Feldspathes, so findet sie sich in denjenigen Gebirgsarten, zu deren Hauptgemengtheilen der Feldspath gehört, vorzüglich im Granit, Gneus, Pegmatit, Diorit und in gewissen feldspathreichen Porphyren. Die Kaolinbildung wird besonders unter Verhältnissen begünstigt, welche der Einwirkung von Wasser, Kohlensäure und Sauerstoff der Luft freien Zutritt zu den Feldspathpartikeln und dauernde Berührung mit denselben gestatten.

Wichtigere Fundorte, auf welchen die Porcellanerde bauwürdig angetroffen wird, sind:

1) im Königreiche Bayern, Stollberg, Diendorf, Oberedsdorf und einige andere Ortschaften im Landgericht Wegscheid, Kreis Niederbayern; außerdem bei einigen Orten Oberfrankens (Schwefelgosse, Brand, Niederlamitz, Göpfersgrün) und der Oberpfalz (Beratshausen und Ehefeld bei Amberg). Der im Landgericht Wegscheid sich findende und durch Verwitterung von Gneus (von Porcellanspath nach Fuchs) entstandene Kaolin wird gewöhnlich Passauer Porcellanerde genannt;

2) im Königreiche Preußen, Morl und Trotha bei Halle. Zersetzter Porphyr;

3) im Königreiche Sachsen, Aue bei Schneeberg (gegenwärtig erschöpft) und Seilitz bei Meißen. Erstere ist durch Verwitterung von Granit, letztere aus Porphyr entstanden;

4) in der österreichischen Monarchie, Brenditz in Mähren, Zetlitz bei Carlsbad, Prinzdorf in Ungarn;

5) in Frankreich, St. Yrieux bei Limoges. Zerstörte Gneusgebirge;

---

[1]) Vergl. C. Schmitz, über das Vorkommen der Porcellanerde, Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt 1833 p. 179.

6) in England, St. Austle in Cornwall. Verwitterter Granit. Der cornish stone, der in den Thondistricten Englands eine große Rolle spielt, ist verwitterter Pegmatit, eine aus Orthoklas und Quarz gemengte Felsart; letzterer findet sich zu Tregoning-Hill bei Helstone und zeichnet sich durch einen Gehalt an kieselsaurem Kali aus, weshalb er auch zur Glasur verwendet werden kann;

7) auf der dänischen Insel Bornholm. Verwitterter Gneus;

8) in China in mehreren Provinzen. Verwittertes Granitgestein [1].

Wenn der Feldspath (oder manche Varietäten von Amphibol und Pyroxen) unter dem Einflusse von Wasser und Kohlensäure verwittert, so wird auflösliches kieselsaures Kali frei, welches zum Theil durch das Wasser fortgeführt, zum Theil aber auch durch die Kohlensäure zersetzt wird, wodurch sich Kieselsäure ausscheidet, während kohlensaures Kali gelöst wird. In Folge dieser Zersetzung ist dem Rückstande (der Porcellanerde) stets unverbundene (in Kali lösliche) Kieselerde beigemengt [2].

Man unterscheidet thonige, sandige und grandige Porcellanerde. Die erste Art (kaolin argileux) erscheint in fett anzufühlenden, weißen und plastischen Massen mit allen Eigenschaften eines wirklichen Thones; die sandige Porcellanerde (kaolin sablonneux) hinterläßt nach dem Schlämmen feine Sandkörner aus Quarz und unzersetztem Feldspath bestehend. Die grandige Porcellanerde (kaolin caillouteux) endlich erscheint als eine weiße Masse, die wol zwischen den Fingern zerbröckelt, der aber alle Plasticität abgeht; mit Wasser geschlämmt, zerfällt sie in einen plastischen Thon und in mehr oder minder große Quarz- und Feldspathkörner.

Die chemische Zusammensetzung der Kaoline von verschiedenen Fundorten ist eine verschiedene, weil sich darin außer der eigentlichen plastischen Substanz die im Vorstehenden erwähnten Trümmer des Urgesteines, aus welchem der Feldspath durch Verwitterung entstand, finden. Sobald aber diese Beimengungen theils durch Schlämmen, theils durch ein kurzes Kochen mit Kalilauge (wodurch die freie Kieselerde beseitigt wird) entfernt worden sind, findet man in den meisten Fällen, daß die reine Porcellanerde auf 1 Aequiv. Kieselsäure 1 Aequiv. Thonerde und 2 Aequiv. Wasser enthält. Die Menge der freien Kieselerde schwankt zwischen 1 und 14 Proc.

---

[1] Ebelmen und Salvétat (1851), Journ. für prakt. Chemie LII. p. 487.

[2] Diese Kieselerde gab auch zuweilen zur Bildung von Opal, Chalcedon und Hornstein Veranlassung, so entstanden z. B. in der Porcellanerde von Obernzell bei Passau Knollen von Opal und Halbopal; auf ähnliche Weise dürfte auch der sogenannte Knollenstein in dem zersetzten Porphyr in der Gegend von Halle entstanden sein.

Der Feldspath enthält		Die reine Porcellanerde enthält	
4 SiO_3 Kieselerde	64,8	SiO_3 Kieselerde	39,5
Al_2O_3 Thonerde	18,3	Al_2O_3 Thonerde	44,8
KO Kali	16,9	2 HO Wasser	15,7
	100,0		100,0

Bezieht man diese Zusammensetzung auf die gleiche Menge Thonerde (= 100), so erhält man:

	Feldspath	Kaolin.
Thonerde	100	100
Kieselerde	332	88
Kali	92	„
Wasser	„	35
	524	223

Der Feldspath verliert demnach drei Viertheile freier Kieselerde und alles Kali, und nimmt dagegen Wasser auf, wenn er in Porcellanerde übergeht. Die Verwitterung des Feldspathes läßt sich durch folgendes Schema verdeutlichen:

1 Aequiv. Feldspath $KO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,SiO_3$

giebt unter Mitwirkung von Wasser (n HO)

1 Aequiv. Porcellanerde (Kaolin) $Al_2O_3, SiO_3 + 2\,HO$
u. 1 Aequiv. saures kieselsaures Kali $KO, 3\,SiO_3$

welches letztere sich zum Theil durch Kohlensäure (nach Brongniart und Malaguti durch Elektricität) in der Weise zersetzt, daß Kieselerde ausgeschieden wird und eine lösliche Verbindung (von der Zusammensetzung des Wasserglases ($3\,KO, 8\,SiO_3$) zurückbleibt. Die entstandene Porcellanerde würde nur $^4/_{10}$ etwa von dem Feldspath wiegen, durch dessen Verwitterung sie entstanden ist, wenn die Zersetzung vollständig gewesen wäre, was aber gewöhnlich nicht der Fall ist; die Porcellanerde enthält immer Kali und überschüssige Kieselerde.

Die Zusammensetzung der Kaoline ergiebt sich aus folgenden Analysen von Brongniart und Malaguti, wobei nur auf die wesentlichen Bestandtheile Rücksicht genommen wurde.

Fundort.	Gesteinrückstand, unlöslich in Kali und Schwefelsäure.	Kieselerde		Thonerde.	Wasser.
		durch Kali abscheidbar.	an Thonerde gebunden.		
1. St. Yrieux	9,76	10,98	31,09	34,65	12,17
2. Les Pieux b. Cherbourg	9,67	2,43	39,88	34,51	12,09
3. Clos de Madame	8,96	2,67	37,24	36,37	12,94
4. Chabrol	24,87	7,79	25,14	29,88	10,73
5. Cornwallis	19,63	1,27	45,36	24,06	8,74
6. Devonshire	4,30	10,19	34,07	36,81	12,74
7. Chiesi auf Elba	8,14	1,16	43,87	32,24	11,36
8. Piemont	48,00	6,62	17,32	21,14	7,42
9. Passau	4,50	9,71	36,77	37,08	12,83
10. Aue	18,00	1,76	34,22	34,12	11,09
11. Seilitz	12,33	9,10	31,68	34,16	12,10
12. Morl bei Halle	43,84	4,44	21,66	22,50	7,55
13. Oporto	0,11	3,72	36,90	43,94	14,62
14. Sargadelos i. Galizien	5,64	6,48	36,77	37,38	12,83
15. Wilmington	22,81	12,23	20,46	35,01	12,12

Aus den meisten der vorstehenden Analysen folgt, daß fast alle Kaoline, wie oben angegeben, als plastischen Theil gleiche Aequivalente Thonerde und Kieselerde und auf je ein Aequivalent Thonerde zwei Aequivalente Wasser enthalten [1]). Wir ziehen in Bezug auf die Zusammensetzung der Porcellanerde mit Brongniart, Malaguti und Salvétat folgende Schlüsse:

1) Die Kaoline im rohen Zustande und nur durch Waschen von gröberen, ihrem Wesen fremden Körpern befreit, sind ein Gemenge von Porcellanthon und einem Rückstande, der sich weder in Alkalien, noch in Säuren löst und aus Quarz und Silicaten verschiedener Zusammensetzung besteht;

2) Der Porcellanthon (d. i. der plastische Theil der Porcellanerde) besteht aus einer Verbindung von Thonerde mit Kieselerde und Wasser in stöchiometrischen Verhältnissen, welche fast immer die nämlichen sind;

3) In den meisten der Porcellanthone befindet sich ein Theil der Kieselerde im unverbundenen Zustande; diese Kieselerde löst sich in Kalilauge und läßt sich auf diese Weise vom Thonerdehydrosilicat trennen, woraus der eigentliche

[1]) Fresenius fand bei einer Untersuchung der Thone des Herzogthums Nassau den thonigen Theil nach der Formel $Al_2O_3, 2 SiO_3 + 2 HO$ zusammengesetzt, entsprechend

Kieselerde	57,14
Thonerde	31,72
Wasser	11,14
	100,00

(Journ. f. prakt. Chemie LVII. p. 80).

Porcellanthon besteht. Das von der überschüssigen Kieselerde befreite Thonerdesilicat hat die Formel $SiO_3, Al_2O_3 + 2HO$ [1]).

§. 387.

Der plastische oder feuerfeste Thon (argile plastique ou réfractaire, *plastic clay*), Pfeifenthon, (Kapselthon, Steingutthon, terre à pipes, *pipe clay*) ist nächst dem Kaolin die wichtigste feuerfeste Thonart; er ist verschieden gefärbt, sehr zähe, im hohen Grade plastisch, brennt sich weiß und ist im Porcellanofenfeuer nicht schmelzbar. Gewöhnlich kommt er in tertiären Ablagerungen vor und ist bald von andern Thonarten, bald von Quarzsandmassen, zuweilen von Braunkohlenlagern begleitet. Die Lager am Rhein (Coblenz, Cöln), Amberg, Kemnath und Mitterteich in Bayern, Wiesloch in Baden, Großalmerode in Hessen, Hubertusburg und Coldiß in Sachsen, Bunzlau in Schlesien, in der Gegend von Namur in Belgien, bei Dreur, Montereau, Forges-les Eaur und Straßburg in Frankreich, Devonshire und Stourbridge in England sind die bekanntesten.

Analysen von plastischem Thon [2]).

	Groß-almerode.	Dreur.	Devon-shire.	Namur.	Stour-bridge.	Wiesloch [3]).
Kieselerde	15,906	59	49,6	64,2	69,99	53,37
Thonerde	11,170	41	37,4	33,3	19,05	13,02
Kalk / Magnesia	3,504	—	—	—	—	18,26
Kali	0,786	—	—	—	—	2,30
Wasser	4,119	—	11,2	—	6,80	Natron 2,82
Eisenoryd	—	—	—	2,5	2,702	1,12
Manganoryd	—	—	—	—		6,75
Rückstand	64,030	—	—	—		1,85

[1]) Ueber die Entstehung der Porcellanerden vergleiche Forchhammer, Poggendorff's Annal. XXXV. p. 331; Brongniart u. Malaguti, ibid. LX. p. 89; G. Bischof, Lehrbuch d. phys. und chem. Geologie, Bd. I. p. 816.

[2]) In einem geschlämmten plastischen Thon, welcher unter dem Namen Bleichererde im Handel vorkommt und als Zusatz zur Papiermasse dient, fand L. Müller:

Kieselerde	44,79
Thonerde	35,94
kohlensaur. Kalk	0,31
Magnesia	0,23
Eisenoryd	3,00
Wasser	15,73
	100,00

[3]) Dieser von J. Moser analysirte Thon ist jedenfalls Töpferthon.

Fresenius untersuchte fünf Thonsorten aus dem Herzogthume Nassau, welche sämmtlich dem Pfeifenthone angehören. Diese Thone waren ein Gemenge von fühlbarem Sand (Streusand), unfühlbarem Sand (Staubsand) und feinsten abschlämmbaren Theilchen (Thon). Ihr Verhalten im Allgemeinen drückt folgendes Schema aus:

	I. von Hillscheid.	II. von Bendorf.	III. von Baumbach.	IV. von Grenzhausen.	V. von Ebernhahn.
Farbe	etwas grauweiß	gelblich grauweiß	hell grauweiß	sehr hell grauweiß	sehr hellgelblich grauweiß
Anfühlen	sehr sandig	feinsandig	fett	fett	fett
Beim Schneiden	sandig knirschend	weniger sandig knirschend	fast nicht knirschend	fast nicht knirschend	nicht knirschend
Auf der Schnittfläche	matt	matt	fast matt	fast matt	ein wenig glänzend
Beim Glühen auf Kohle vor dem Löthrohr	weiß, fast nicht gesintert	weiß, sehr wenig gesintert	weiß, gesintert	weiß, gesintert	weiß, gesintert

100 Th. des lufttrocknen Thons enthielten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Streusand	24,68	11,30	8,91	7,74	6,66
Staubsand	11,29	12,54	10,53	12,19	9,66
Thon	57,34	70,73	71,66	71,70	74,82
Wasser	6,21	5,43	8,90	8,37	8,86

Die procentische Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Thone ohne Rücksicht auf Verbindungsform war:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselerde	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80
Thonerde	14,06	17,09	25,48	20,00	24,47
Eisenoxyd	1,35	1,13	1,25	1,78	1,72
Kalk	0,35	0,48	0,36	0,61	1,08
Magnesia	0,47	0,31	0,47	0,52	0,87
Kali	1,26	0,82	2,51	2,35	0,29
Wasser	5,17	4,71	6,65	6,39	6,72

Die Kieselerde war in folgender Weise vertheilt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
als Streusand	24,91	11,39	9,13	7,91	6,81
als Staubsand	11,40	12,64	7,07	12,45	9,89
als feinster, mit dem Thon abschlämmbarer Sand	20,64	23,37	—	9,27	1,59
Summe des Sandes	56,95	47,40	16,20	29,63	18,29

Kieselerde in Form von Hydrat	1,39	1,06	1,05	0,91	0,98
Kieselerde mit Basen verbunden	18,69	26,98	45,53	37,74	45,53
Gesammtsumme	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80

Die procentische Zusammensetzung der Thone nach Abzug des Sandes und der in Form von Hydrat vorhandenen Kieselsäure ist:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselerde	45,30	52,74	55,40	54,43	56,48
Thonerde	34,08	33,41	31,04	28,85	30,36
Eisenoxyd	3,27	2,20	1,51	2,57	2,14
Kalk	0,87	0,94	0,43	0,87	1,34
Magnesia	1,14	0,61	0,57	0,75	1,08
Kali	3,05	1,01	3,05	3,39	0,36
Wasser	12,29	9,08	8,00	9,13	8,24

Nimmt man nur auf die drei reineren Thone III, IV und V Rücksicht, so ist das Verhältniß der Sauerstoffmenge der Kieselerde zu dem der Thonerde und des Wassers:

	Kieselerde		Thonerde		Wasser
III.	6	:	3,02	:	1,48
IV.	6	:	2,86	:	1,72
V.	6	:	2,90	:	1,49

Die kieselsaure Thonerde in den genannten Thonen ist somit neutral und hat die Formel $Al_2 O_3$, $2 SiO_3$, wahrscheinlich mit 2 Aequiv. Wasser, entsprechend:

Kieselerde	57,14
Thonerde	31,72
Wasser	11,14
	100,00

§. 388.

Von den **schmelzbaren Thonarten** ist es der **Töpferthon** (argile figuline, a. glaise, terre à potier, *potters clay*), der zur Herstellung der gewöhnlichen Töpferwaare dient; er hat im Aeußern größere oder geringere Aehnlichkeit mit dem feuerfesten Thone, ist aber weniger derb, leicht zerreiblich und bildet damit eine ziemlich zähe Masse. Häufig ist der Töpferthon stark gefärbt und behält seine Farbe auch nach dem Brennen bei. Meist braust er schon mit Salzsäure etwas auf und macht dann den Uebergang zu dem Mergel. In Folge eines Gehaltes an Kalk und Eisenoxyd ist er schmelzbar und schmilzt je nach der Menge dieser Beimengungen bei höherer oder niederer Temperatur zu einer dunkelgefärbten, schlackenähnlichen Masse. Er findet sich vorzüglich in den jüngsten Gebilden der Erdrinde, oft ganz an der Ober-

fläche, zuweilen indessen auch in mächtigen Ablagerungen in einigen tertiären und Flötzformationen. Häufig finden sich in ihm fremde Körper wie organische Reste, Schwefelkies und Strahlkies, Gyps, Steinstücke, Nieren von thonigem Sphärosiderit u. s. w.

Es fanden Klaproth in dem Thone von Bunzlau in Schlesien (I), Aubert in dem von Provins in Frankreich (II), Berthier von Livernon bei Figeac (III) und Laurent von Helsinborg (IV):

	I.	II.	III.	IV.
Kieselerde	61	57	60	61
Thonerde	27	37,0	30	24
Eisenoxyd	1	4,0	7,6	7,5
Kalk	„	1,7	2,4	0,5
Wasser	11	„	„	„

Die Walkerde (Walkererde, terre à foulon, argile smectique, *fullers earth*) ist eine weiße zerreibliche Masse, die in zum Theil mächtigen Flötzlagen, namentlich in der Oolith- und Kreideformation, auch in aufgeschwemmten Massen vorkommt. Sie ist das Product der Verwitterung von Diorit und Dioritschiefer. In Wasser zerfällt sie zu einem zarten Pulver und bildet einen nicht plastischen Brei. Auf ihrer Eigenschaft, sich in Wasser fein und schnell zu zertheilen und in diesem Zustande Fett zu absorbiren, beruht ihre Anwendung zum Walken des Tuches, zum Fleckausmachen u. s. w. Von ausgezeichneter Qualität findet sich die Walkerde in England, besonders zu Nutfield bei Riegate in Surrey, auch in Maidstone in Kent; sie kommt ferner vor zu Baels bei Aachen, Roßwein in Sachsen, dann in Böhmen, Schlesien, Mähren, Steiermark u. s. w.

	Riegate in England.	Schlesien.	Marton in England.
Kieselerde	53,00	48,50	57,105
Thonerde	10,00	15,50	31,850
Eisenoxyd	9,75	6,50	—
Magnesia	1,25	1,50	2,615
Kalk	0,50	0,50	—
Chlornatrium	0,10	—	—
Wasser	24,00	25,50	7,280

§. 389.

Der Mergel (marne, *marle*) ist ein mechanisches Gemenge von Thon und kohlensaurem Kalk, welches mitunter auch Sand und andere zufällige Beimengungen enthält. Diejenige Varietät, die sich durch vorwiegenden Kalkgehalt auszeichnet, heißt Kalkmergel, welche hier nicht in Betracht kommt, die mit vorwaltendem Thongehalte Thonmergel (marne argileuse.

argile marne, argile marneuse). Er ist grau, gelblichweiß, röthlich oder bräunlich. In Wasser zerfällt er zu Pulver und bildet eine teigige zusammenhängende Masse. Mit Säuren braust er stark auf, ist nach dem Brennen mehr oder weniger röthlich und schmilzt leicht. Der Thonmergel verläuft sich auf der einen Seite häufig in Lehm, auf der andern in Töpferthon. Der Mergel ist besonders dem jüngern Flötzgebirge eigen und findet sich in den Gebilden des bunten Sandsteins und Keupers, auch in der Oolith- und Kreideformation. Sehr verbreitet findet sich der Mergel in Deutschland, so in Franken, Schwaben, Thüringen. Einige Varietäten des Mergels werden zu Töpferwaaren benutzt, welche nicht stark gebrannt zu werden brauchen. Seine Hauptverwendung findet der Mergel in der Landwirthschaft als Bodenverbesserungsmittel.

Berücksichtigt man die drei Hauptgemengtheile der Mergelarten, den Thon, den kohlensauren Kalk und den Sand, so lassen sich nach den vorwaltenden Bestandtheilen folgende Mergelarten unterscheiden:

	Thon.	Kohlens. Kalk.	Sand.
Mergeliger Thon	75 — 90	25 — 10	0 — 5
Thonmergel	50 — 75	50 — 25	0 — 5
Lehmmergel	25 — 50	25 — 10	50 — 25
Sandmergel	10	10 — 50	50 — 75
Kalkmergel	10 — 25	50 — 75	10 — 25

Der Lehm (Leimen, Löß, Ziegelthon, terre franche, terre ou marne limoneuse, *loam*) macht den Uebergang vom Thon zum Sande. Er ist ein mit Quarzsand und mehr oder weniger Eisenocker, zuweilen auch mit Kalk gemengter Thon von gelblicher oder bräunlicher Farbe, welche nach dem Brennen in Roth übergeht. Er bildet mit Wasser eine wenig plastische Masse und ist nicht sehr feuerbeständig. Man benutzt ihn zur Fabrikation von Ziegeln. Der Lehm ist die verbreitetste Formation des Thones, und indem er besonders in den jüngsten Ablagerungen der Erdrinde nahe an der Oberfläche vorkommt, von großem Einfluß auf die Beschaffenheit des Bodens in agronomischer Beziehung. Dem Lehm ähnlich ist der Letten, der in vielen tertiären und Flötzformationen sich findet. Der in den Rheingegenden in mächtigen Massen angeschwemmte Löß ist eine feine Art des Lehms. Der Lehm findet wichtige Anwendung in der Baukunst, zu Backsteinen und Ziegeln, mit Häckerling vermischt zum Ausstacken der Fachwerke und zu den Lehmwänden, zu dem Pisébau, zum Vermauern der Steine bei Brandmauern, Schornsteinmauern u. s. w., wobei er aber nicht wie der Kalkmörtel die Steine zu einem Ganzen verbindet, sondern nur die Fugen ausfüllt. Man benutzt ihn ferner zum Ausstampfen der Tennen, zu wasserdichten Füllungen, als Formmasse in der Metallgießerei u. s. w.

Thone, welche am meisten Thonerde enthalten, sind am feuerfestesten, vorausgesetzt, daß sie frei von andern fremdartigen Bestandtheilen sind. Die geringste Menge Thonerde findet sich in dem Frittenporcellan (dem französischen), nämlich nur 3,5 Proc., während das harte Porcellan davon bis zu 35 Proc. enthält. Die Doppelsilicate, welche den plastischen Thon gewöhnlich begleiten, führen der Masse fremde Körper zu, so den Kalk, die Alkalien, das Eisenoxyd und das Manganoxyd; diese Substanzen sind von größtem Einflusse sowol auf die Temperatur, bis zu welcher die Thonwaaren erhitzt werden dürfen, ohne ihre Form zu verlieren, als auch auf die Eigenschaften derselben nach dem Brennen. Der Eisenoxydgehalt in den Thonwaaren variirt von Spuren bis zu einer Menge von 1,9 Proc. Der Kaolin enthält nur Spuren von Eisenoxyd und brennt sich daher weiß. Das gemeine Steinzeug ist, wenn es 5—8 Proc. Eisenoxyd enthält, ziemlich stark gefärbt, und diesem Eisenoxyd allein verdankt das Steinzeug seine dichte, nicht poröse Beschaffenheit. Ein größerer Eisenoxydgehalt macht die Masse unfähig, höhere Temperatur zu vertragen, ohne sich zu verziehen.

Die in Deutschland selten in der Thonwaarenfabrikation Anwendung findenden Gemenge von Thon und Eisenocker oder Eisenoxydhydrat wie Röthel (rothe Kreide, argile ocreuse, *reddle*), Bolus (bol) und Ocker (argile ocreuse, ocre jaune ou brune, *brown iron ochre*) können übergangen werden.

§. 390.

Für die technische Verarbeitung der Thonarten wichtige Eigenschaften sind Farbe, Plasticität und Schmelzbarkeit. Im Naturzustande ist die Farbe des Thones eine weiße, gelbliche, bläuliche oder graugrüne. Reiner Thon ist weiß; die Farben rühren daher von Beimengungen her. Weißer Thon enthält zuweilen geringe Mengen von Eisenoxydul oder Eisenoxyd und wird nach dem Brennen gelblich oder röthlich; farbiger dagegen, dessen Färbung von der Anwesenheit organischer Substanzen herrührt, brennt sich häufig durch Verflüchtigung und Zerstörung der Verunreinigungen weiß. Die übrigen gefärbten Thonarten verändern beim Brennen ihre Farbe und werden röthlich oder röthlichgelb. Feinere Thonwaaren können selbstverständlich nur aus sich weiß brennendem Thone dargestellt werden.

Alle Thonarten saugen begierig Wasser ein und bilden damit eine zähe Masse, die knet- und formbar (bildsam oder plastisch), jedoch in sehr verschiedenen Graden und zur Annahme feiner Eindrücke geeignet ist. Es ist einleuchtend, daß die Plasticität einer Thonart von der Menge des darin vorhandenen plastischen Thones abhängig ist; die Bildsamkeit muß abnehmen,

wenn der Thon nicht plastische Gemengtheile enthält. Die Plasticität eines Thones wird am meisten beeinträchtigt durch Sand, weniger durch Kalk, am wenigsten durch Eisenoxyd. Thone, die im hohen Grade bildsam sind, nennt man fett und lang (weil sie im angemachten Zustande sich schlüpfrig anfühlen und sich ziehen lassen, ohne sofort abzureißen); den Gegensatz bilden die mageren und kurzen Thone, die sich rauh anfühlen, leicht abreißen und wenig Plasticität besitzen. Fette Thonarten lassen sich nicht gut verarbeiten, reißen während des Trocknens und verziehen sich; man benimmt dem Thon die Fettigkeit durch Zusatz von feinem Sand oder gepulverten Silicaten. Je magerer und poröser ein Thon ist, desto schneller geht die Feuchtigkeit von innen auf die Oberfläche und um so weniger ist er dem Reißen ausgesetzt.

Alle Thonarten schwinden, d. h. sie nehmen sowol beim Trocknen, als auch beim Brennen ein geringeres Volumen ein, woher es kommt, daß die Form der Gegenstände sich verzieht oder der Thon reißt. Ein und derselbe Thon schwindet um so mehr, je feuchter er gewesen und je länger er der Einwirkung der Hitze ausgesetzt war. Die fetten Thone schwinden weit mehr als die mageren. Die Verkleinerung der Oberfläche durch das Schwinden (retraite, *shrinkage*) variirt von 14 bis zu 31 Proc., die des Inhaltes von 20 — 43 Proc.

Durch das Brennen nimmt die Dichte und Härte eines Thones oft bis zu dem Grade zu, daß er am Stahl Funken giebt. Seine Eigenschaft, mit Wasser eine plastische Masse zu bilden, hat er gänzlich verloren. Reiner Thon (kieselsaure Thonerde) ist für sich unschmelzbar (feuerfest).

Die wesentlichen Bestandtheile des Thones sind Thonerde und Kieselerde in einem Verhältnisse, welches gewisse Gränzen nicht überschreitet. Diese Gränzen sind 40 Proc. Kieselerde und 60 Proc. Thonerde von der einen und 80 Proc. Kieselerde und 20 Proc. Thonerde von der andern Seite.

Daher kommt es, daß selbst der feuerfeste Thon unter Umständen, wo er mit basischen Körpern in Berührung kommt, schmilzt, dies ist z. B. der Fall in den Puddelöfen, wo die feuerfesten Steine durch das Eisenoxyd zum Schmelzen gebracht werden.

Manganoxyd findet sich nur zufällig in den Thonwaaren. In sehr geringer Menge begleitet es fast immer das Eisenoxyd. Kalk macht den Thon schmelzbarer. Thonwaaren, deren Masse nur aus plastischem Thon mit oder ohne Zusatz von Sand besteht, wie z. B. das Steinzeug, enthalten nur sehr wenig Kalk und ertragen, ohne sich zu verziehen, die Temperatur des Porcellanofens. Das Frittenporcellan enthält eine Quantität Kalk, die sich bis auf 16 Proc. steigern kann; es kann daher nur bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur gebrannt werden. Der in Gestalt von Thonmergel der

Masse einverleibte Kalk bleibt kohlensaurer Kalk, wenn die Brennhitze sich nicht so steigerte, daß ein Brennen des Kalkes (d. h. Abgabe der Kohlensäure) stattfinden konnte. War dagegen die Temperatur während des Brennens hoch genug, so findet sich der Kalk in der Masse in Gestalt von Kalksilicat; in dieser Form findet er sich in dem ächten und in dem Frittenporcellan und bildet darin einen wesentlichen Bestandtheil der Flußmittel, durch welche das Porcellan die durchscheinende Beschaffenheit erhält. Neben der chemischen Function hat der Kalk eine zweite, rein physikalische; es hat sich nämlich durch den Versuch gezeigt, daß eine Thonmasse, welche mit undurchsichtiger Zinnoxydglasur zu überziehen bestimmt ist, Kalk enthalten muß, wenn die Glasur nicht abspringen soll. Die Menge des Kalkes ist ferner in der Masse der Ofenkacheln von großem Einflusse auf den Widerstand, welchen sie dem Zerspringen und Rissigwerden entgegensetzen. Der Kalkgehalt kann in der Fayence bis auf 22 Proc. steigen. Die Ofenkacheln sollen 14 — 15 Proc. Kalk enthalten. Baryt wird zu englischem Steinzeug in Gestalt von Schwerspath gesetzt; er ist in der Masse in Gestalt von Barytsilicat enthalten. Magnesia macht die Thonmasse besonders fett, aber nicht schmelzbar; in größern Massen läßt sich der Thon durch kieselsaure Magnesia (vielleicht Specksteinpulver) ersetzen, ohne die Feuerbeständigkeit der Masse zu vermindern. Die Alkalien finden sich in geringer Menge in jedem Thon; bei niederer Temperatur sind sie auf die Masse ohne Einfluß, weil sie nicht als Flußmittel wirken können, da sie nicht frei, sondern in Gestalt von Feldspath und Glimmerstaub, überhaupt schwer schmelzbarer Silicate vorhanden sind. Bei der Temperatur des Porcellanofens dagegen ertheilen sie der Masse aus plastischem oder aus Porcellanthon das Durchscheinende. Auch die Kohlensäure macht einen Bestandtheil ordinärer Thonwaaren aus, wenn die Masse Thonmergel enthielt und bei einer Temperatur gebrannt worden war, die zur Zersetzung von allem Kalke nicht genügte; der zersetzte oder gebrannte Theil des Kalkes findet sich in der Masse theils als Kalksilicat, theils als Aetzkalk; an der Luft nimmt letzterer nach und nach Kohlensäure auf und vergrößert dabei sein Volumen, ein Umstand, der die Dauerhaftigkeit der Masse beeinträchtigen muß. Die Phosphorsäure ist ein wesentlicher Bestandtheil des englischen Porcellans; ihre Menge mag 2 — 3 Proc. betragen.

Schmelzbarer Thon kann begreiflicherweise nicht zur Fabrikation solcher Thonwaaren benutzt werden, welche sehr hart sein müssen wie das Porcellan oder wie feuerfeste Steine und Schmelztiegel beim Gebrauche einer hohen Temperatur ausgesetzt werden. Der reine Thon bildet selbst im stärksten Ofenfeuer nur eine poröse Masse, welche Flüssigkeiten absorbirt und durch sich hindurchläßt. Will man aber dennoch wasserdichte Massen herstellen,

so überzieht man den aus Thon gefertigten Gegenstand mit einer nicht porösen Glasschicht (Glasur) oder man setzt zu der Masse kleine Mengen der Bestandtheile der Glasur (Flußmittel, namentlich Kali und Kalk, in Form von Feldspath und Gyps), welche im Feuer schmelzen und beim Erkalten einen glasähnlichen Körper geben und in diesem Zustande die Poren der Thonmasse erfüllen. Viele schwer schmelzbare und feuerfeste Thonarten enthalten im natürlichen Zustande so viel Alkali und Kalk, daß sie schon ohne Zusatz von Glasurbestandtheilen bei der höchsten Brennhitze zusammensintern, wodurch die Masse geflossen (aufgelöst) erscheint und nicht mehr an der Zunge haftet. Bei der Fabrikation gewisser Thonwaaren ruft man die Neigung des Zusammensinterns durch geeigneten Zusatz eines Flußmittels hervor oder befördert sie hierdurch. Sehr häufig wendet man beide Mittel an, um der Masse die Porosität zu nehmen, nämlich man versetzt sie mit einem Flußmittel, welches im geschmolzenen Zustande die Masse durchdringt und überzieht sie außerdem noch mit einer glasartigen Schicht; man könnte sagen, man glasire die Masse innen und außen.

§. 391.

Eintheilung der Thonwaaren

Nach der innern Beschaffenheit der gebrannten Masse (des Scherbens, body) lassen sich die Thonwaaren am naturgemäßesten eintheilen in dichte und poröse Thonwaaren. Die dichten sind so stark erhitzt worden, daß ihre Masse halbverglast (aufgelöst, geflossen) erscheint; sie sind im Bruche glasartig, durchscheinend, undurchdringlich für Wasser und geben am Stahle Funken. Die poröse Thonwaare ist in der Masse nicht verglast und daher locker; ihr Bruch ist erdig, ihre Masse zerreiblich, läßt in nicht glasirtem Zustande Wasser durch und klebt an der Zunge. Die gebrannte Masse, mag sie dicht oder porös sein, bleibt entweder rauh, in welchem Falle die Thonwaare einfach heißt, oder sie ist mit einer glasartigen Masse, mit Glasur, überzogen und heißt dann zusammengesetzt.

Die Thonwaaren lassen sich in folgender übersichtlicher Weise eintheilen [1]:

I. Dichte Thonwaaren.

A. Aechtes oder hartes Porcellan (porcelaine dure, *hard porcelain*). Masse gleichsam geflossen, nicht mit dem Messer ritzbar, feinkörnig, durchscheinend, weiß, gleichartig und strengflüssig. Bruch mäßig muschlig und feinkörnig. Spec. Gewicht 2,07 — 2,49. Die Masse besteht

---

[1] Vergl. London. Ausstellungsbericht Bd. III. p. 360.

aus Kaolin und einem zu Glas schmelzenden unbildsamen Zusatze, dem sogenannten Flusse, meist Feldspath mit oder ohne Zufügung von Gyps, Kreide und Quarz; die Glasur ist wesentlich dem zur Masse gesetzten Flusse gleich und besteht ebenfalls aus Feldspath, zuweilen mit etwas Gyps, aber nie mit Blei- oder Zinnoxyd. Es ist für die Fabrikation des ächten Porcellans charakteristisch, daß das Garbrennen der Masse, wobei diese durchscheinend und dicht wird, mit dem Aufbrennen der Glasur in einer Operation geschieht.

B. Weiches Porcellan oder Frittenporcellan (porcelaine tendre, *soft porcelain*). Masse leichtflüssiger als das ächte oder harte Porcellan; man unterscheidet:

α) französisches oder eigentliches Frittenporcellan, eine glasähnliche Masse (unvollständig geschmolzenes Alkali-Erde-Silicat) ohne Zusatz von Thon dargestellt (daher mit Unrecht zu den Thonwaaren gerechnet), mit bleihaltiger, dem Krystallglas ähnlicher Glasur;

β) englisches weiches Porcellan (*iron stone china*), die Masse zusammengesetzt aus Kaolin, plastischem, sich weiß brennenden Thone, Feuerstein und als Flußmittel *Cornish stone* (verwitterter Pegmatit), Gyps oder Knochenasche (wesentlich phosphorsaurer Kalk) in sehr verschiedenen Verhältnissen. Die Glasur besteht aus Cornish stone, Kreide, Feuersteinpulver, Borax, meistens mit, seltener ohne Zusatz von Bleioxyd. Da die Glasur weit leichtflüssiger ist als die Masse, so muß letztere in dem ersteren längeren Feuer bereits fast gargebrannt sein, ehe in einem zweiten, mäßigeren und kürzeren Feuer die Glasur aufgebrannt wird. Die Verschiedenheit der Glasur von dem Fluß der Masse bewirkt eine geringere Haltbarkeit der ersteren und häufige Rissigkeit derselben.

C. Statuenporcellan oder Biscuit und zwar:

α) ächtes und unglasirtes Porcellan (biscuit, *statuary*),

β) parisches Porcellan oder Parian. Unglasirtes Statuenporcellan von einer dem englischen Porcellan ähnlichen, aber strengflüssigeren Masse;

γ) Carrara, zwischen Parian und Steinzeugmasse in der Mitte stehend, weniger durchscheinend als Parian und von etwas weißerer Farbe.

D. Steinzeug (grès, *stone ware*). Masse dicht, klingend, feinkörnig, homogen, nur an den Kanten oder kaum durchscheinend, weiß oder gefärbt. Das feine weiße Steinzeug ist nur durch die mangelnde Durchscheinenheit äußerlich von dem Porcellan unterschieden.

α) Glasirtes porcellanartiges Steinzeug (grès-cérames fins, *dry bodies*). Die Masse besteht aus plastischem, sich weiß brennendem, weniger feuerbeständigem Thon mit Zusatz von Kaolin und Feuerstein; als Fluß-

mittel ein feldspathiges Mineral; die Glasur enthält Borar und Bleioxyd und ist durchsichtig;

β) weißes oder gefärbtes unglasirtes Steinzeug (hierher gehört das Wedgwood). Aehnlich der vorigen Masse;

γ) gemeines Steinzeug mit Salzglasur. Der halbgeflossene Zustand der Masse ist nicht durch Zusatz von Flußmittel hervorgerufen, sondern nur durch stärkere Einwirkung des Feuers auf die nicht vollständig feuerfeste Thonmasse. Die Masse besteht aus plastischem Thon (Pfeifenthon) entweder für sich oder mit einem Gemengtheile, der sich im Feuer wenig oder nicht zusammenzieht und die Schwindung des Thons vermindert, z. B. feinem Sande oder Scherben von gebranntem Steinzeug. Glasur ein Anflug von kieselsaurem Thonerde-Natron.

II. Poröse Thonwaaren.

A. Feine Fayence mit durchsichtiger Glasur (faïence fine, f. anglaise, *earthen ware, pottery*). Masse erdig, an der Zunge hängend, undurchsichtig, etwas klingend, mit durchsichtiger, bleiischer, auch Borar, Feldspath u. s. w. enthaltender Glasur. Die *Cream coloured Queensware*, milchfarbige feine Fayence, gehört hierher;

B. Fayence mit undurchsichtiger Glasur (auch zuweilen Steingut genannt). Masse aus sich gelblich brennendem Töpferthon oder Thonmergel bestehend, mit undurchsichtiger weißer oder gefärbter zinnhaltiger Glasur (Email). Hierher gehört die Majolika.

C. Ordinäre Töpferwaare (poterie commune, *coarse pottery*). Masse gewöhnlicher Töpferthon oder Thonmergel und stets röthlich gefärbt, weich und porös. Meist bleiische und immer undurchsichtige Glasur. Je nach der Farbe der Glasur weiße oder braune Töpferwaare. Erstere bildet das gewöhnliche Küchengeschirr, letztere das bunzlauer oder waldenburger Geschirr.

D. Terracotta, Ziegel, Backsteine, feuerfeste Steine, Tiegel, Röhren, Bauornamente u. s. w. Masse erdig; nicht mehr oder weniger ungleichartig; immer gefärbt (brennt sich nicht weiß), porös, leichtflüssig, wenig klingend und undurchsichtig. Glasur findet nur ausnahmsweise Anwendung.

§. 392.

Salvétat [1]) hat in neuerer Zeit die Thonwaaren in folgender sinnreicher und übersichtlicher Weise eingetheilt, wobei alle Arten der Zusammensetzung der Masse und der Glasur, die bis jetzt vorgekommen sind, berücksichtigt wurden.

[1]) Leçons de Céramique, Paris 1857, Tome II. p. 6.

Erste Klasse: Einfaches Geschirr.

1. Ordnung. Undurchsichtige Masse.

a) Erste Unterabtheilung: Weiche Masse.

Wasser- und kohlehaltige Masse: celtisches Geschirr.
Quarzige Masse: gallisches und scandinavisches Geschirr.
Sandige Masse: Ziegelsteine, ägyptisches Geschirr.
Mergelige Masse: Terra cotta, römisches Geschirr.
Kalkige Masse: gewöhnliche Fayence.

b) Zweite Unterabth.: Halbharte Masse.

Kohlehaltige Masse: Geschirr von Bourzy (wasserfrei).
Thonige Masse: Thonpfeifen.

c) Dritte Unterabtheilung: Harte Masse.

Feuersteinmasse: Feuersteinwaare (Cailloutage, *flintware*).
Eisenhaltige Masse: gemeines Steinzeug.
Feldspathige Masse: feines Steinzeug (Steingut).

2. Ordnung. Harte durchscheinende Masse.

Kaolinmasse: ächtes Porcellan.
Phosphorsäurehaltige Masse: weiches englisches Porcellan.
Gefrittete Masse: Frittenporcellan.
Thonfeldspathige Masse: Parian.
Feldspathige Masse: Porcellanknöpfe aus der Fabrik von Bapterosses.

Zweite Klasse: Zusammengesetzte Geschirre, aus Masse und Glasur bestehend.

1. Ordnung. Undurchsichtige Masse.

a) Erste Unterabth.: Weiche undurchsichtige Masse.

Genus.	Glasur.	Species.
1. Quarzige Masse.	Kieselsaures Alkali.	
	Bleiglasur.	
	Zinnoxyd.	
	Borsäure.	
	Erdig-alkalisch.	
2. Sandige Masse.	Kieselsaures Alkali:	ägyptische Figuren.
	Bleiglasur:	bleiglasirte Ziegelsteine.
	Zinnoxyd:	arabische Fayence.
	Borsäure:	persisches Geschirr.
	Erdig-alkalisch:	Fließen aus einer arabischen Moschee.

Genus.	Glasur.	Species.
3. Mergelige Masse.	Kieselsaures Alkali:	altitalienisches, griechisches und römisches Geschirr.
	Bleiglasur:	gewöhnliches glasirtes Töpferzeug.
	Zinnoxyd:	Ofenkacheln.
	Borsäure:	Fayence aus Saargemünd.
	Erdig-alkalisch:	gemeines Töpferzeug.
4. Kalkige Masse.	Kieselsaures Alkali.	
	Bleiglasur:	Terra cotta von Beauvoisis.
	Zinnoxyd:	gemeine Fayence.
	Borsäure.	
	Erdig-alkalisch.	

b) Zweite Unterabtheilung: Halbharte Masse.

Genus.	Glasur.	Species.
5. Thonige Masse.	Kieselsaures Alkali:	mexicanische Vasen.
	Bleiglasur:	Fayence von Heinrich II. von Frankreich.
	Zinnoxyd:	emaillirter Pfeifenthon.
	Borsäure:	Fayence von Rubelles.
	Erdig-alkalisch:	Dachziegel mit Kalkglasur.

c) Dritte Unterabtheilung: Harte Masse.

Genus.	Glasur.	Species.
6. Feuersteinmasse.	Kieselsaures Alkali:	Fayence der Gebr. Ellers.
	Bleiglasur:	Cream-colour der Engländer.
	Zinnoxyd:	emaillirte feine Fayence von Lüneville.
	Borsäure:	Feuersteinwaare.
	Erdig-alkalisch.	
7. Eisenhaltige Masse.	Kieselsaures Alkali:	gemeines Steinzeug mit Kochsalzglasur.
	Bleiglasur:	glasirtes Steinzeug.
	Zinnoxyd:	chinesisches und japanisches Steinzeug.
	Borsäure:	englisches gemeines Steinzeug.
	Erdig-alkalisch:	gemeines Steinzeug mit Kalkglasur von Treigny und Saint-Amand.
8. Thonerdehaltige Masse.	Kieselsaures Alkali:	feines englisches Steinzeug.
	Bleiglasur:	feines englisches Steinzeug.
	Zinnoxyd:	gewisse Sorten chinesischen Steinzeuges.
	Borsäure:	feines Steinzeug nach englischer Manier.
	Erdig-alkalisch:	feines Steinzeug mit erdiger Glasur von Montet.

Ordnung	Genus.	Glasur.	Species.
2. Ordnung. Durchscheinende Masse.	9. Kaolinmasse.	Kieselsaures Alkali.	
		Bleiglasur:	gewisse Sorten von chinesischem Porcellan.
		Zinnoxyd:	gewisse Sorten von chinesischem Porcellan.
		Borsäure:	ächtes Porcellan von Sèvres nach Bernhard Palissy.
		Erdig-alkalisch:	gewöhnliches Porcellan von Meißen und von Sèvres.
	10. Phosphorsäurehaltige Masse.	Kieselsaures Alkali.	
		Bleiglasur:	engl. Frittenporcellan aus dem Mittelalter.
		Zinnoxyd.	
		Borsäure:	modernes englisches Frittenporcellan.
		Erdig-alkalisch.	
	11. Gefrittete Masse.	Kieselsaures Alkali:	persisches Porcellan.
		Bleiglasur:	altes Frittenporcellan von Sèvres.
		Zinnoxyd:	Porcellan von Chantilly (1735).
		Borsäure:	Frittenporcellan von Tournay.
		Erdig-alkalisch.	
	12. Thonfeldspathige Masse.	Kieselsaures Alkali.	
		Bleiglasur:	glasirtes Parian.
		Zinnoxyd.	
		Borsäure:	englisches Parian.
		Erdig-alkalisch:	glänzendes englisches Parian.

Das Porcellan [1]).

§. 393.

Geschichtliches [2]).

Das ächte oder harte Porcellan gehört ohne Zweifel zu den ältesten Erfindungen. Bei den Chinesen und Japanern ist die Fabrikation so lange be-

[1]) Die Literatur der Porcellanfabrikation ist überaus reich. Vorzügliche Quellen zum Studium der Darstellung des Porcellans sind: Salvétat, Leçons de Céramique, Paris 1857; Schubarth, Handbuch der technischen Chemie, 1851, Bd. I. p. 454; Knapp, Lehrbuch d. chem. Technolog., 1847, Bd. I. p. 500; Prechtl's Encyklopädie, Art. Thonwaaren, Bd. 18. p. 338; Dumas, Handb. d. techn. Chemie, Bd. II. p. 701; C. Hartmann, Handbuch d. Thon- und Glaswaarenfabrikation, Berlin 1842, p. 490; Lond. Ausstellungs-Bericht, Berlin 1853, Bd. III. p. 365 (bearbeitet von Oberheimer); Münchner Ausstell.-Ber., München 1855, Gruppe IX (bearbeitet von Knapp); Berliner Ausstell.-Ber., Berlin 1846, II. p. 43; Pariser Ausstell.-Ber., Berlin 1856, p. 429.

[2]) Literatur der Geschichte des Porcellans: G. M. Bose, de porcelana veterum, Witemberg. 1739; J. Beckmann's Anleit. zur Technologie, 6. Ausgabe, Göttingen 1809,

kannt, daß sie sich in der Geschichte ihrer ältesten Zeiten verliert. Die ältesten Nachrichten vom Porcellan in Europa verdankt man Barbaro, im Jahre 1475 Gesandten der Republik Venedig in Persien. Es mag dahin gestellt bleiben — sagt Knapp — ob der Aufseher der kaiserlichen Potteriefabrik des Hoang-to, dritthalbtausend Jahr vor Christo, der Erfinder des Porcellans ist, wie chinesische Quellen behaupten, so viel ist gewiß, daß um die Zeit vor Christi Geburt das Porcellan in China eine bereits im Großen fabricirte und allgemein gebrauchte Waare war. Das Bekanntwerden des Porcellans in Europa fällt in die Blüthezeit des portugiesischen Seewesens und fällt in die Zeit gleich nach den großen nautischen Entdeckungen, nämlich in das Jahr 1518, um welche Zeit die Portugiesen das chinesische Porcellan zuerst importirten. Obgleich schon seit drei Jahrhunderten in Europa bekannt, wußte man doch bis zum vorigen Jahrhundert nichts über die chinesische Fabrikation. Die Erkundigungen der Missionäre (namentlich Pater d'Entrecolles und P. Ly), verbunden mit Untersuchungen der französischen Techniker Ebelmen und Salvétat [1]), haben festgestellt, daß die chinesische und die europäische Porcellanfabrikation, obwol einander gänzlich fremd, doch so gut als congruent sind. Die neue Waare fand Beifall und erregte nach verschiedenen Seiten hin das Bestreben, sie nachzuahmen, welches zuerst in Frankreich durch die Erfindung eines unächten Surrogates, des Frittenporcellans, gekrönt wurde. Die Auffindung der Kunst, hartes und ein dem chinesischen Porcellan gleiches Product zu fabriciren, ist wesentlich deutsch und zwar sächsischen Ursprungs. Das ächte Porcellan wurde von J. F. Bötticher, dem bekannten Adepten, im Jahre 1704 zuerst erfunden. Er war nach vielen fruchtlosen Versuchen dahin gekommen, eine Waare darzustellen, welche von dem Porcellan im Grade der Durchsichtigkeit und in der Farbe abwich, eine rothe Töpferwaare, welche man jetzt als feines Steinzeug bezeichnen würde. Es ging ihm nämlich der einzige, zur Porcellanfabrikation sich eignende Thon, das Kaolin, ab. Der in der Perückenzeit üblichen Mode des Puderns war es durch eine Verknüpfung von Umständen vorbehalten, die nothwendige Entdeckung zu vermitteln. Die Porcellanerde von Aue wurde zu der Zeit als Surrogat des Puders vorgeschlagen und angewendet, wovon Bötticher durch seinen Be-

---

p. 401; Poppe, Geschichte d. Technologie, 3. Bd., Göttingen; Leuchs, Verfertigung der irdenen Waaren, 1829, p. 8; Journal f. techn. u. ökonom. Chemie, Bd. XVII. p. 241; F. Knapp, Münchner Ausstellungs-Bericht, München 1855; Gruppe IX. p. 6; Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt, 1832, p. 8 und 1858, p. 135. Ueber Zeichen und Marken auf Porcellan u. s. w. Fairholt, Würzburger Wochenschrift 1857, p. 445 und 457.

[1]) Ebelmen und Salvétat, Journ. f. prakt. Chem. LII. p. 486; LVII. p. 212.

dienten, der ihn puderte, zufällig Kenntniß erhielt. Die Scharfsichtigkeit eines für den Adepten und seine Arbeiten gleich warm interessirten Freundes, Walther von Tschirnhausen, entdeckte in dem Pudersurrogat den lang ersehnten Stoff; beide vereint stellten im Jahre 1710 das erste weiße und ächte Porcellan dar. Von der Albrechtsburg in Meißen (die Fabrik gegründet 1711), welche durch ihre prachtvollen Arbeiten einen Weltruf erlangte, wozu die Geschicklichkeit des gegen das Jahr 1750 fungirenden Modellmeisters Kändler nicht wenig beitrug, verbreitete sich die Porcellanfabrikation in Deutschland ziemlich rasch. Zuerst entwich (1720) ein Aufseher nach Wien und gründete die kaiserliche Manufactur [1]). Von Wien ging ein gewisser Ringler aus, welcher die ehemaligen Fabriken in Höchst bei Mainz und in Frankenthal (1757), sowie (1756) die bayerische Porcellanmanufactur errichtete, für welche 1758 die Gebäude in Nymphenburg bei München errichtet wurden, welche sie jetzt inne hat. Sie steht seit 1853 unter der Leitung von Knapp. Im Jahre 1800 wurde die churfürstlich bayerische Fabrik in Frankenthal in der Pfalz mit Nymphenburg vereinigt. Von Höchst ging ein Arbeiter, Bengraf, nach Braunschweig, um die Fabrik in Fürstenberg (1750) zu gründen. In Berlin gründete der Kaufmann Wegely im Jahre 1751 die erste Porcellanmanufactur, die einige Jahre später wieder einging. Im Jahre 1760 etablirte Gotzkowsky eine neue Fabrik, welche 1763 von Friedrich II. gekauft und somit königlich wurde. In Sèvres bei Paris begann man gegen 1770 zuerst ächtes Porcellan anstatt des bis dahin üblichen Frittenporcellans herzustellen und zwar unter der Direction des Besitzers der churpfälzischen Fabrik in Frankenthal; die Fabrik zu Sèvres hat mehr als jedes andere Etablissement durch ihre technischen Directoren Laurent, Malaguti, Marignac, Ebelmen, Salvétat, Regnault und A. dazu beigetragen, auch die Porcellanfabrikation auf chemische und physikalische Grundsätze zurückzuführen. Die kaiserliche Fabrik in Petersburg wurde schon im Jahre 1744 eröffnet. Außer diesen auf Staatskosten betriebenen Anstalten existiren zahlreiche Privatunternehmen, welche, wie die Ausstellungen zu London, Paris und München ergaben, nur in künstlerischer Hinsicht den Staatsanstalten nachstehen.

Nach Knapp hat wahrscheinlich das Porcellan seinen Namen von der Porcellanmuschel, nicht aber umgekehrt, erhalten, welche die Portugiesen

---

[1]) Nach Kees (Darstellung des Fabrik- und Gewerbewesens, Bd. II. 2 p. 829) wurde die Porcellanfabrikation in Wien 1718 durch Claude Innocent du Pasquier begründet, die von ihm errichtete Fabrik aber 1744 von der Kaiserin Maria Theresia als Staatseigenthum übernommen.

porcollana oder porcellana nennen, ein Wort, welches vom lateinischen porcus in der Bedeutung vulva abzuleiten ist.

§. 394.

Materialien der Porcellanfabrikation.

Die Materialien der Porcellanfabrikation sind Porcellanerde, Feldspath, Sand (Quarz), Gyps und Kreide.

Die Porcellanerde, das Hauptmaterial zur Herstellung des Porcellans, das wir in Bezug auf seine Entstehungsweise und seine Zusammensetzung bereits in der Einleitung betrachteten, wird in verschiedener Tiefe unter der Erdoberfläche gefunden. Ist ein Lager von Porcellanerde ausfindig gemacht worden, so untersucht man zuerst mittelst des sogenannten Erd- oder Bergbohrers, ob es der Mühe werth ist, einen Schacht oder einen Stollen darnach zu treiben. Da über der Porcellanerde häufig Schichten stehen, die Eisenoxydverbindungen und Schwefelkies enthalten, so muß bei der Gewinnung der Erde alle Vorsicht angewendet werden, damit dieselbe nicht verunreinigt werde. Man baut deshalb den Schacht gut mit Holz und Brettern aus. Erlaubt es die Localität, daß ein Stollen zu dem abgesunkenen Schachte in nicht zu großer Entfernung getrieben werden kann, so ist dies besonders anzuempfehlen, da man die Schichtwasser ableiten und überhaupt möglichst regelmäßige bergmännische Baue errichten kann.

Der Feldspath ($RO, SiO_3 + Al_2 O_3, 3 SiO_3$) als Kali- oder Natronfeldspath, kommt in der Natur zwar sehr verbreitet vor, doch giebt es wenig Orte, wo derselbe von so großer Reinheit gewonnen wird, daß er zur Darstellung des Porcellans verwendet werden kann. Die deutschen Porcellanfabriken beziehen den Feldspath von Wunsiedel im Fichtelgebirge, von Karlsbad, aus Schlesien und auch von Magdeburg und Halle als sogenannten schlesischen. Wenn nun auch dieses Material an den Gewinnungsorten billig ist, so kommt es des Transportes wegen oft theuer zu stehen; auch ist der Feldspath meist mit schädlichen Mineralien verwachsen, welche erst nach dem Glühen zum Vorschein kommen; diese Mineralien sind Glimmer und Hornblende, welche, nachdem sie geglüht worden sind, gelb, rothgelb bis schwarz gefärbt erscheinen. Man muß in diesem Falle, um weißes Porcellan zu erhalten, eine sorgfältige Handscheidung vornehmen und diese, wie der entstehende Abgang, vertheuern die Waare ungemein. Ueberhaupt ist eine vollständige Ausscheidung aller gefärbten Theile fast unmöglich, wodurch die Farbe des Porcellans stets leiden muß. Der Feldspath dient als Flußmittel

und zur Herstellung der Glasur. Gentele schlägt die Anwendung von Feldspathsurrogaten für die Porcellanfabrikation vor und zwar mit Recht, da die Geschichte der europäischen Porcellanerzeugung und die fortwährende Fabrikation von englischem Porcellan und Frittenporcellan zur Genüge zeigt, daß der Feldspath entbehrt werden kann, um ein dem Porcellan ähnliches Product zu erzielen. Giebt man nämlich dem Kaolin, bevor man es formt, einen Fluß bei, welcher ein ähnliches Glas bildet wie der Feldspath, so durchdringt dieser Fluß die Masse ebenso und verleiht ihr die Durchsichtigkeit. Die als Flußmittel dienenden Substanzen dürfen aber in Wasser nicht auflöslich sein, weil sie sonst nicht nur sich ungleich vertheilen, sondern auch beim Trocknen auswittern würden. Gentele schlägt die beiden Verbindungen $3\,Al_2O_3,\ 2\,SiO_3 + 3\,KO,\ 2\,SiO_3$ und $3\,Al_2O_3,\ 2\,SiO_3 + 3\,NaO,\ 2\,SiO_3$ als Feldspathsurrogate vor. Die letztere bildet sich bei der Fabrikation von Ultramarin, und ohne Beimischung einer Schwefelverbindung erhält man sie durch Glühen von Kaolin mit kohlensaurem Natron; die erstere Verbindung wird auf ähnliche Weise dargestellt. Da die Kaoline in den meisten Fällen weniger Eisen enthalten als die Feldspathe, so wird auch das Product von jenen viel weniger von diesem schädlichen Bestandtheil enthalten als die Feldspathe. Außerdem stellt dieses Product nach dem Auswaschen ein feines unlösliches Pulver dar, welches noch mehr Alkali enthält als der Feldspath (gegen 29 Proc. anstatt 15 Proc. Kali, wenn man kohlensaures Kali angewendet hat), daher man von demselben eine geringere Menge braucht.

Der Sand wird in der Porcellanfabrikation als weicher (schmelzbarer) und harter (feuerbeständiger) unterschieden. Der erstere, auch Mark genannt, enthält thonige und gelbgefärbte Bestandtheile, der harte Sand dagegen besteht zum größten Theile aus körnigem Kieselsand, ist aber oft mit andern Stoffen dergestalt gemengt, daß er geschlämmt werden muß. Die groben Kieselkörner bleiben dabei schon in den Aufweichebottichen zurück, die thonigen Bestandtheile gehen in den Vorlegebottich und der Sand bleibt in dem Schlämmstocke sitzen. Der harte Sand ist dem reinen Quarz oder Bergkrystall nahe verwandt, welcher, im fein gepulverten Zustande der Masse einverleibt, viel dazu beiträgt, daß sie gut steht und die daraus dargestellten Geschirre nicht krumm werden oder sich zusammensetzen.

Der Gyps und die Kreide dienen häufig als Zusatz zur Porcellanmasse. In Meißen und in Nymphenburg bilden die Porcellanscherben einen Theil der Masse.

§. 395.

Mahlen und Mischen der Materialien.

Die Materialien der Porcellanfabrikation finden sich in der Natur nicht in einem solchen Zustande, in welchem sie ohne weitere Vorbereitung zur Herstellung der Masse verwendet werden könnten. Die Porcellanerde muß man von den gröberen Sand- und Quarzkörnern, unverwitterten Feldspaththeilchen u. s. w. befreien, man muß sogar bei eisenhaltiger Porcellanerde dieselbe vorher mit verdünnter Salzsäure digeriren. Endlich kommt die Porcellanerde meist in Knollen vor, welche durch Zerdrücken in ein feines Pulver übergeführt werden müssen. Auch Feldspath und Quarz müssen vorher in unfühlbaren Staub verwandelt werden. Die Zerkleinerung der in dem Kaolin enthaltenen Knollen geschieht mit einem hölzernen Schlegel oder mit Hülfe von Walzen, oder am vortheilhaftesten in einer Verticalmühle. Nach dem Zerkleinern wird das Ganze gesiebt. Die fernere Trennung der fremdartigen Bestandtheile geschieht durch das Schlämmen, welches sich auf die Eigenschaft des plastischen Theiles der Porcellanerde gründet, mit Wasser ein milchähnliches Liquidum zu bilden, welches das Kaolin suspendirt enthält. Je nach dem Grade der Feinheit setzen sich diese Theilchen früher oder später ab, während die gröberen Beimengungen sogleich sich absetzen, andere Unreinigkeiten organischer Natur dagegen auf der Oberfläche schwimmend bleiben. Decantirt man daher das milchige Wasser, so bleiben in dem Schlämmbottich die gröberen Theile zurück; aus der Flüssigkeit scheidet sich beim ruhigen Stehen als Schlamm die Porcellanerde ab, von welcher man durch wiederholtes Schlämmen die gröberen Theile trennt, bis man endlich die Porcellanerde von genügender Feinheit in den Setzbottichen erhalten hat. Ist die Porcellanerde so beschaffen, daß sie sich nicht schlämmen läßt, so wird sie unter Wasser in Stampfwerken gestoßen und unter Rollsteinen zerdrückt, wo dann das ablaufende Wasser die Porcellanerde mitnimmt, den Sand und den unverwitterten Feldspath u. s. w. zurückläßt.

Feldspath und Quarz macht man erst mürbe und stampft und mahlt sie, ehe sie dem Schlämmproceß unterworfen werden. Das Mürbemachen geschieht durch Calciniren und Ablöschen der glühenden Steine in kaltem Wasser. Zum Glühen benutzt man entweder abfallendes Feuer der Porcellanöfen oder auch besondere Glühöfen [1]). Das mürbe Material wird dann durch Stampfen in Sand verwandelt, der Sand gesiebt und nach dem Sieben gemahlen.

---

[1]) Eine ausführliche und genaue Beschreibung dieser Glühöfen findet sich in Salvétat's mehrfach erwähntem Werke, Tom. II. p. 36—40.

Die hierzu angewendete Mühle besteht, wie eine Mahlmühle, aus einem Bodensteine und einem Laufer, eine Zarge ist nicht vorhanden. Der Sand wird dazwischen mit Wasser zerrieben. Der bewegende Mechanismus — ein Räderwerk von der verschiedensten Construction — wird, wenn möglich, unter dem Bodensteine angebracht, um einer Verunreinigung der Masse vorzubeugen. Das fein gemahlene Material wird geschlämmt und die gröberen Theile auf die Mühle zurückgebracht.

Die gehörige Feinheit des geschlämmten Pulvers erfährt man auf empirischem Wege durch Vergleichung mit Staubmustern. Man bedient sich hierzu eines graduirten Cylinderglases von 800 Grm. Capacität. Zertheilt man 250 Grm. geschlämmte Substanz in 500 Grm. Wasser und notirt man genau die Zeit, welche das Pulver zum Absetzen bis auf eine gewisse Höhe braucht, so wird ein Pulver derselben Substanz und von dem nämlichen Feinheitsgrade dieselbe Zeit brauchen, um sich auf die gleiche Höhe abzusetzen.

Aus diesen geschlämmten Materialien wird nun die Porcellanmasse zusammengesetzt. Welche Functionen eine jede dieser Substanzen zu erfüllen habe, wurde schon früher erörtert, hier sei noch speciell hervorgehoben, daß reines Kaolin, obgleich von großer Plasticität, für sich allein zur Herstellung des Porcellans keine Anwendung finden kann, da daraus hergestellte Gegenstände beim Trocknen stark schwinden und Risse bekommen und im Feuer erweichen und sich setzen. Diese Uebelstände fallen hinweg, wenn man das Kaolin mit feingeschlämmtem Quarzsand vermischt; dieser Zusatz vermindert jedoch die Plasticität und erschwert das Formen der Masse. Ferner erhärtet eine nur aus Kaolin und Sand bestehende Masse im Feuer zu einer wol festen, aber auch porösen Masse, die sich nur schwierig mit einer Glasur überziehen läßt. Giebt man aber dem Gemisch noch einen Zusatz von Feldspath, so bildet derselbe im Porcellanofen ein Glas, welches die poröse Masse durchzieht und sie nicht nur undurchdringlich für Flüssigkeiten macht, sondern auch Adhäsion der Glasur zur Masse vermittelt.

Das Verhältniß der Materialien zu einander ist, da die Zusammensetzung der einzelnen Substanzen ja nicht überall die nämliche ist, ein verschiedenes. Folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung einiger der renommirtesten Porcellanmassen.

Masse aus	Kiesel-erde.	Thon-erde.	Eisen-oxyd.	Kalk.	Magnesia.	Kali.	Natron.
1. China 1. Qualität	69,0	23,6	1,2	0,3	0,02	3,3	2,9
2. China 2. „	70,0	22,2	1,3	0,8	Spuren	3,6	2,7
3. China 3. „	73,3	19,3	2,0	0,6	Spuren	2,5	2,3
4. China 4. „	68,9	21,3	3,48	1,14	Spuren	3,4	1,7
5. Meißen	58,5	35,1	0,8	0,3	Spuren	5,0	
6. Wien	59,6	34,2	0,8	1,7	1,4	2,0	
7. Berlin	64,3	29,0	0,6	0,3	0,4	3,6	
8. Limoges	70,2	24,0	0,7	0,7	0,1	4,3	
9. Foëcy	66,2	28,0	0,7	„	„	5,1	
10. Sèvres	58,0	34,5	„	4,50	„	3,0	
11. Sèvres (Statuen)	64,1	30,2	„	2,8	Spuren	2,8	
12. Sèvres (Statuen)	67,1	26,0	„	3,0	0,01	3,0	
13. Sèvres (Statuen)	65,7	26,0	„	5,0	0,2	2,8	
14. Worcester	82,0	9,1	„	1,3	7,4	„	
15. Bayeur	68,7	28,2	0,8	0,6	0,2	0,1	
16. Paris	71,2	22,0	8,8	0,8	„	4,5	
17. Piemont	69,8	10,4	„	2,0	17,6	„	

Bei allen diesen Massen, mit Ausnahme der chinesischen, hat keine Trennung des Alkali vom Natron stattgefunden. Die Masse aus Sèvres, entsprechend den Nummern 11, 12 und 13 der vorstehenden Tabelle, stammt aus den Jahren 1834, 1838 und 1839.

Die einfachste Zusammensetzung, die zur Herstellung einer Porcellanmasse dienen kann, ist:

Sand, beim Schlämmen der Porcellanerde erhalten	20
geschlämmte Porcellanerde	80

In der Fabrik von Sèvres pflegt man alle Materialien genau zu analysiren und dieselben in solchen Gewichtsverhältnissen zu mischen, daß das Gemisch nach dem Brennen die Zusammensetzung Nr. 10 der obigen Tabelle habe. Die Berliner Porcellanmasse besteht nach Mitscherlich angeblich aus 74 Proc. geschlämmter Porcellanerde von Morl, 22 Proc. Feldspath und 4 Proc. gewöhnlichem Thon, letzteren, um die Masse plastischer zu machen.

Zusammensetzung der Porcellanmasse nach den Materialien:

Nymphenburg.		Wien.		Meißen.	
Kaolin von Passau	65	Kaolin von Zedlitz	34	Kaolin von Aue	18
Sand daraus	4	Kaolin von Passau	25	Kaolin von Sosa	18
Quarz	21	Kaolin von Unghvar	6	Kaolin von Seilitz	36
Gyps	5	Quarz	14	Feldspath	26
Biscuitscherben	5	Feldspath	6	Scherben	2
		Scherben	3		

Die Materialien müssen dem Gewichte nach mit einander gemischt wer-

den. Das einfachste Mittel würde nun sein, die Materialien zuerst zu trocknen, dann in den verlangten Quantitäten in Wasser zu zertheilen und sie auf der Mühle zu vermengen. Das Trocknen ist aber nicht blos langwierig und kostspielig, sondern kann auch zu Verunreinigungen der Masse Anlaß geben. Man muß deshalb die Materialien im breiigen Zustande vermengen; die Unsicherheit über den Gehalt der Masse an trockner Substanz ist blos scheinbar. Bei Quarz und Feldspath findet man den Gehalt aus den specifischen Gewichten, die constant sind; bei dem Kaolin mißt man eine kleine Menge der gut gemischten Schlempe ab und bestimmt durch Abdampfen und Austrocknen deren Gehalt an Trockensubstanz. Gesetzt, 1 Liter Schlempe wiegt 3 Pfd. und giebt nach dem Trocknen 2,5 Pfd., so muß man zu einem Centner trocknen Kaolins 40 Liter Schlempe anwenden. Beim Quarz und Feldspath ist die Rechnung kürzer. Der Quarz hat ein spec. Gewicht von 2,67, ein Liter Wasser wiegt 1000 Grm., folglich wiegt 1 Liter Quarz 2670 Grm.; aus dem specifischen Gewicht der Schlempe läßt sich nun leicht der Gehalt an Trockensubstanz berechnen. Das specifische Gewicht des Feldspathes = 2,55.

Ein gleichförmiges Mischen der Materialien ist um so schwieriger auszuführen, je größer die zu mischende Masse ist. Man nimmt an, daß die Gewichtsmenge aller Materialien zusammengenommen nicht 3 — 4 Ctr. übersteigen soll. Das Mischen der abgemessenen Substanzen erfolgt in großen Bottichen durch Umrühren, dies geschieht am innigsten und zweckmäßigsten, indem man die Schlempe durch eine Pumpe aus dem einen Bottich pumpt und durch ein Sieb in einen zweiten Bottich laufen läßt, aus welchem sie eine zweite Pumpe wieder in den ersten Bottich zurückbefördert.

§. 396.

Trocknen der Masse.

Nachdem aus den Setzbottichen das Wasser abgelassen worden ist und die Masse sich als Schlamm (barbotine, *slip*, *slop*) abgeschieden hat, muß sie durch Trocknen auf die gehörige Consistenz gebracht werden, weil sonst die Materialien nach ihrem specifischen Gewichte sich von der Masse trennen und dieselbe entmischen würden, weil außerdem auch die Masse nicht geformt werden könnte.

Dieses Trocknen (ressuage ou raffermissement des pâtes), durch welches man den Schlamm in Teig verwandelt, kann geschehen:

1) durch freiwilliges Verdunsten an der Luft,
2) durch Erwärmen der Masse,
3) durch Absorption des Wassers durch poröse Körper,

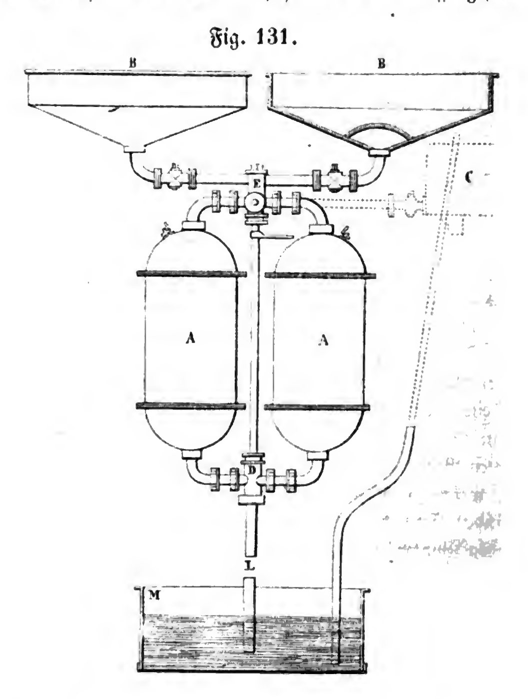
4) durch Filtration mit oder ohne Mitwirkung des Luftdruckes,
5) durch Pressen.

Das Abtrocknen (das Massekochen) durch Verdunstung kann geschehen, indem man die Masse in weiten hölzernen Kasten einem starken Luftzuge aussetzt. Dies ist eine sehr gewöhnliche Methode, die Masse zu trocknen, da aber dieselbe nur während des Sommers Anwendung finden kann und wol selten eine Fabrik den Sommer hindurch so viel zu liefern vermag, daß sie des Trocknens im Winter überhoben wäre, so sucht man das Abtrocknen durch Wärme zu bewerkstelligen; dies geschieht namentlich dort, wo der Gyps zum Austrocknen nicht in der erforderlichen Menge zu beschaffen ist, wo ferner das Brennmaterial niedrig im Preise steht. Das gewöhnlichste Mittel des Trocknens der Masse ist das durch Absorption, wozu man sich als absorbirender Unterlage des gebrannten Lehmes (der Ziegelmasse) oder des Gypses bedient. In den kleinern Fabriken wirft man die Masse, nachdem sie bereits einen gewissen Grad der Trockenheit erlangt hat, an Mauern, welche den Sonnenstrahlen ausgesetzt sind; sobald die Masse abzutrocknen und von der Mauer abzufallen beginnt, wendet man sie um, damit die noch weichere Seite mit der Mauer in Berührung kommt. In den meisten Fällen wendet man aber zum Absorbiren Gyps an und zwar entweder in Form von Kästen, deren Boden aus einer dicken Gypsplatte gebildet ist oder von Kästen (coques), welche geradezu aus Gyps gegossen und außen mit Holzwänden versehen sind. Das Abtrocknen durch Gyps ist ziemlich kostspielig, weil die absorbirenden Gypswände nach einiger Zeit wieder getrocknet werden müssen und häufig sogar einer Erneuerung bedürfen; ferner geht das Trocknen ziemlich langsam vor sich, weil der Gyps, wenn er eine gewisse Menge Wasser aufgenommen hat, an der Außenseite erst wieder Wasser abgeben muß, um auf der Innenseite wieder welches aufnehmen zu können.

Das Abtrocknen der Masse kann auch geschehen durch Luftdruck; man bringt zu diesem Zwecke die zu trocknende Masse in einen aus porösen Platten zusammengesetzten Kasten, unter welchem man einen luftverdünnten Raum erzeugt, entweder durch Condensation von Wasserdämpfen oder durch Ausfließenlassen von Wasser. Auf letzteres Princip gründet sich der Apparat von Talabot, welcher hier und da in französischen Fabriken Anwendung findet. Zwei Cylinder von starkem Eisenblech AA (Fig. 131) stehen auf der einen Seite mit vier großen Trichtern aus Gußeisen BB, auf der andern Seite mit einem Wasserreservoir C in Verbindung. Die Trichter sind mit einem Metallsiebe bedeckt, über welches ein dickes Wollzeug ausgebreitet wird, das zum Aufnehmen der zu trocknenden Masse dient. Die Röhrenverbindung und die Stellung der Hähne ist der Art, daß die Operation unun-

terbrochen vor sich geht, während der eine Cylinder mit dem Speisewasser in Verbindung steht, communicirt der andere mit den Filtern. Das Abflußrohr L taucht in das Reservoir M. Entleert sich der eine mit Wasser gefüllte Cylin-

Fig. 131.



der durch das Rohr L, so erzeugt sich zuerst über dem Wasser in A und dann unter der Masse in den Filtern ein luftverdünnter Raum; der äußere Atmosphärendruck veranlaßt deshalb das Wasser der Masse, durch die Filter hindurch zu fließen. Die auf diese Weise getrocknete Masse zeichnet sich durch große Plasticität aus.

Neuerdings hat man das Trocknen der Masse durch Gyps häufig durch das von Grouvelle und Honoré eingeführte Verfahren des Trocknens ersetzt. Zu diesem Zwecke bringt man die von dem größten Theile des Wassers bereits befreite Masse in feste hanfene Säcke und setzt sie in einer Schrauben- oder Hebelpresse einem langsam wirkenden Drucke aus. Die Säcke werden vor dem Gebrauche in Oel gesotten; sie sind dann dauerhafter und lassen das

Wasser besser hindurch. Die gepreßte Masse hat im Allgemeinen größere Plasticität, als die durch künstliche Wärme entwässerte Masse; die Preßmethode ist aber kostspielig, da die Säcke mürbe werden und bald erneuert werden müssen. Ein Sack kann nicht häufiger als 300 mal unter die Presse gebracht werden. Das Trocknen der Masse durch Pressen ist in der Berliner Porcellanfabrik (seit 1835) und in der von Sèvres eingeführt.

§. 397.

Kneten und Faulen der getrockneten Masse.

Möge man die Masse mit Hülfe von Gyps oder durch Anwendung von Pressen getrocknet haben, in allen Fällen wird sie nicht gleichförmig getrocknet sein; sie enthält ferner stellenweise Lufttheile, die erst ausgetrieben werden müssen. Die Gleichförmigkeit der Masse erreicht man durch Kneten und Faulenlassen der Masse, das Kneten geschieht durch Treten mit den Füßen oder durch Schlagen. Die Plasticität der Porcellanmasse wird wesentlich befördert, wenn man dieselbe an einem feuchten Orte längere Zeit sich selbst überläßt, wo dann eine Art Fäulniß eintritt [1]).

Jauche und Moorwasser sind diejenigen Flüssigkeiten, welche man zur Beförderung der Fäulniß anwendet. Brongniart erklärt den günstigen Einfluß der Fäulniß auf die Masse durch die Annahme, daß sich durch die Fäulniß der organischen Substanzen Gase bilden, welche allen Theilen eine fortwährende Bewegung ertheilen, die einer Mischung der Masse durch Kneten, Schneiden u. s. w. gleichkommt und sie vielleicht in ihrer Wirkung noch übertrifft, weil sie sich auch auf die feinsten Moleküle ausdehnt und so zu sagen keines derselben an seiner Stelle duldet. Die Ursachen, aus welchen durch die Fäulniß und das lange Liegenlassen der Porcellanmasse eine Verbesserung derselben eintritt, sind nicht bekannt, und man hat zur Erklärung des Vorganges bis jetzt nur Hypothesen aufgestellt. Salvétat stellt die folgende Hypothese auf: Bei der Fäulniß der Porcellanmasse treten reichliche Mengen von Schwefelwasserstoffgas auf. Dieses Gas entsteht wahrscheinlich durch Reduction des schwefelsauren Kalkes zu Schwefelcalcium unter Mitwirkung der organischen Substanz und entweicht aus dem Schwefelcalcium, sowie dasselbe mit der Kohlensäure der Luft in Berührung tritt. Die eintretende schwarze Färbung der Masse und ihr Weißwerden an der Luft ist eine

---

[1]) Die Chinesen sollen ihre Masse ein Jahrhundert lang aufbewahren, ehe sie zur Verarbeitung derselben schreiten (Journ. f. prakt. Chemie, LII. p. 505).



Folge der Bildung von schwarzem Schwefeleisen, welches an der Luft sich zu Eisenvitriol oxydirt, der mit den Waschwässern entfernt wird.

Da nun an gewissen Orten durch diese Einwirkung von organischen Substanzen auf schwefelsauren Kalk beträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoffgas sich bilden (wie in dem Schwefelwasser von Aix in Savoyen), welche stets von einer eigenthümlichen klebrigen Substanz begleitet sind, so wäre es nicht unmöglich, daß auch von der Bildung dieser Substanz, dem Glairin, die Plasticität der Porcellanmasse in Folge der Fäulniß herrührt. Wendet man ja gewisse (organische?) Substanzen an, um der Masse eine größere (künstliche) Plasticität zu geben. In einer früheren Abhandlung: „Ueber die Zusammensetzung der bei der Porcellanfabrikation in China angewendeten Substanzen" führen Ebelmen und Salvétat an, daß möglicherweise durch langes Aufbewahren der Masse unter Wasser die Zersetzung eines Theiles des feldspathhaltigen Elementes veranlaßt wird, und daß, wenn diese Zersetzung in der That stattfände, sich daraus die größere Plasticität und die Eigenschaften, welche die Massen durch das Alter erlangen, erklären ließen. Gegenwärtig hat Salvétat durch Versuche die Gewißheit erlangt, daß durch die Zersetzung des Feldspathes und das gleichzeitige Freiwerden von Kali ein neuer Factor in die Erklärung des Vorganges gekommen sei. Diese Zersetzung läßt sich auch leicht annehmen; denn während der Vegetation liefern die Granitgesteine den Pflanzen, und zwar ziemlich schnell, die zur Entwickelung der Pflanzen erforderlichen Alkalien. Diese Umwandlung wird sicherlich durch den Fäulnißproceß befördert. Durch die fortgesetzte Einwirkung des Wassers auf die feldspathartigen Elemente wird sich daher ein von kieselsauren Alkalien freies Thonerdesilicat bilden.

Die hinreichend abgelagerte und wieder weiß gewordene Masse wird mit einem sichelähnlichen Werkzeuge oder auch mit Hülfe hölzerner Messer in feine Späne geschnitten, die von den Massearbeitern wieder zusammengeschlagen und zu Ballen geknetet werden.

§. 398.

Das Formen.

Die geknetete und der Fäulniß unterworfen gewesene Porcellanmasse gelangt nun in besondere Räume, in welchen dieselbe geformt wird. Das Formen geschieht entweder:

a) durch Drehen auf der Töpferscheibe,

b) mit Hülfe von Formen.

Das Drehen auf der Töpferscheibe (Ebauchage sur le tour, tournage, *throwing*). Die Töpferscheibe (tour, *throwing lathe*,

thrower's wheel, throw jigger) gehört unstreitig zu den ältesten Maschinen und war schon längst den Chinesen und Aegyptern bekannt, als sie durch Talos, den Sohn der Perdix, der Schwester des Dädalus (1200 v. Chr.) in Griechenland und später in ganz Europa bekannt wurde. Die gewöhnliche Töpferscheibe besteht in ihrer einfachsten Form aus einer verticalen eisernen Axe, einer oben darauf befestigten horizontalen hölzernen Scheibe, auf welcher die Masse gedreht wird, und einem unten angebrachten Schwungrade. Bevor der Dreher (tourneur, *thrower*), welcher vor der Scheibe sitzt, zum Aufdrehen eines Gegenstandes schreiten kann, muß er die Masseballen, welche in der Regel ein Gewicht von 20 — 25 Kilogrammen haben, mit Hülfe eines feinen Messingdrahtes, an dessen beiden Enden kleine hölzerne Knebel oder Riegel befestigt sind, in kleine Scheiben schneiden, um daraus die Luftblasen zu entfernen und sich zugleich zu überzeugen, daß die Masse keine fremden Körper enthalte. Hierauf schlägt man die Masse wieder recht fest zu einem Ballen und theilt denselben in kleinere Ballen von 3 — 4 Kilogr. Gewicht ab. Diese Ballen werden auf dem Zurichtetische geschlagen und geknetet, bis der Bruch der Masse Gleichförmigkeit zu erkennen giebt. Hierauf bildet der Dreher Massenklumpen daraus so groß, als es das anzufertigende Stück erfordert, richtet sich so viel vor, als er den Tag über zu verarbeiten vermag und bringt diese Stücke zum Drehen auf die Scheibe. Bei dem Anfertigen eines Gefäßes ist das Schwinden desselben beim Trocknen und beim Brennen zu berücksichtigen; das Schwinden variirt zwischen $^1/_{16}$ und $^1/_{19}$ und richtet sich nach der Zusammensetzung und dem Feuchtigkeitszustande der Masse.

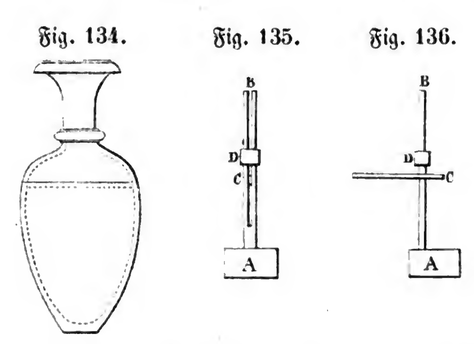
Nachdem der Dreher die Masse auf die Scheibe gebracht hat, setzt er den Apparat in Bewegung und hält die Hände mit einem gelinden Drucke gegen die Masse, welche dadurch ihre ursprüngliche Form (Fig. 132) verliert und die Gestalt (Fig. 133) annimmt. Hält er die Daumen in den Mittelpunkt und drückt abwärts, so entsteht eine Höhlung, welche sich erweitert, wenn er die Daumen entfernt, und eine glockenähnliche Gestalt annimmt, sobald er die Daumen wieder nähert. Faßt der Dreher die Wände des Gefäßes zwischen Hand und Daumen, so kann er die Wand beliebig erhöhen und verdünnen. Die Hände werden durch Eintauchen in Schlicker oder Barbo-


Fig. 132. Fig. 133.

tine, in Wasser fein zertheilte Porcellanmasse, schlüpfrig erhalten, um einem Anhaften derselben an die Gefäße vorzubeugen. Die Masse wird entweder direct auf der Holzscheibe oder auf einer Unterlage von Gyps, die mittelst Schlicker auf der Scheibe befestigt ist, gedreht. Bei großen Stücken wendet man zum Formen die Faust an, bei tieferen Stücken, um gewissermaßen die Finger zu verlängern, Stäbchen, die mit Schwamm umwickelt sind. Geschlossene Gegenstände, wie Vasen (Fig. 134), formt man in zwei oder mehreren Stücken, die man dann durch Schlicker verbindet.

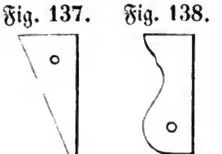
Um Höhe und Weite der Stücke zu bestimmen, bedient man sich gewöhnlich des Richtmaßes (porte-mesure) (Fig. 135 und 136), wesentlich aus einem schmalen Lineal (tringlette) C bestehend, das in einem Längenschlitz des Stabes B in beliebiger Höhe mit Hülfe eines Schiebers D befestigt und senkrecht über die Arbeit gestellt werden kann. A ist der Fuß dieser Vorrichtung.

Fig. 134. Fig. 135. Fig. 136.



Nachdem die Form des Gefäßes der wirklichen so nahe als möglich gekommen, vollendet er die Form mit Hülfe des Steges (estèque), einer Art Lehre aus Eisen, Stahl, Kupfer, Schiefer, Holz oder Horn, deren Form sich nach der Art des herzustellenden Gegenstandes richtet; sie ist bald dreieckig, bald in Curven geschnitten (Fig. 137 und 138) und immer mit einer Oeffnung zum Festhalten des Apparates versehen. Hierauf schneidet er das geformte Stück mit Hülfe eines feinen Messingdrahtes von der Scheibe ab und bringt es vorsichtig auf ein Bret, um es hier bis zur ferneren Verarbeitung trocknen zu lassen.

Fig. 137. Fig. 138.



§. 399.

Das Formen der Masse mit Hülfe von Gypsformen.

Alle Gegenstände von nicht kreisförmigem Querschnitte, demnach ovaler oder complicirter Gestalt, werden in Formen (moules, *moulds*) bearbeitet, welche diejenigen Flächen vertieft enthalten, die auf dem herzustellenden Gegenstande erhaben sein sollen und umgekehrt. Das Formen geschieht entweder:

a) durch Pressen und mit Anwendung von trockener Masse;
b) mit weicher Masse von Teigconsistenz, oder
c) durch Gießen mit flüssiger Masse.

Man beginnt mit der Anfertigung des Modells oder der Patrone; die massiven Stücke brauchen nur ein Modell, die hohlen Stücke öfters zwei. Nur diejenigen Formen werden ohne Modelle durch Drehen allein hergestellt, welche dem zu formenden Gegenstande nur die äußere Form (wie Fig. 139), oder die innere Gestalt (wie Fig. 140) zu geben bestimmt sind. Das Material zum Modell ist entweder Thon oder Wachs oder Gyps, oder endlich Metall. Die Modelle aus Thon haben den Uebelstand, daß sie keine scharfen Abdrücke liefern; die Wachsmodelle sind nicht sehr dauerhaft; die Modelle aus Gyps sind in dieser Hinsicht bei weitem vorzuziehen, besonders wenn sie durch Tränken mit Leinöl vorher gehärtet wurden. Die Modelle werden endlich aus Metall (aus Zinn oder Bronze) angefertigt, wenn sie zur Herstellung einer großen Anzahl von Formen dienen sollen, wie z. B. von Henkeln (Fig. 141). Das Modell dient zuvörderst zur Herstellung von Matrizen, d. h. Formen, die nicht zur Fabrikation von Porcellangeschirren, sondern von neuen Modellen dienen. Zur Herstellung eines Tellers z. B. giebt das Relief A (Fig. 142) die Matrize B (Fig. 139), welche zum Formen der Form C (Fig. 140) dient.

Fig. 139.

Fig. 140.

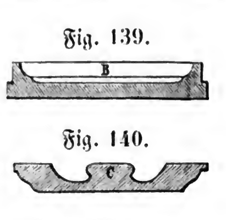


Fig. 141.

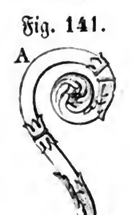
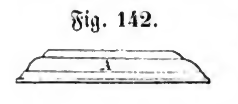


Fig. 142.



Soll z. B. ein Henkel (Fig. 141) geformt werden, so fertigt man über das Modell eine aus zwei Theilen bestehende Form; jeder Theil giebt die Hälfte der Form des Henkels (Fig. 143 und 144). Diese Formen, welche den Henkel erhaben (nicht hohl) enthalten, dienen nun ihrerseits zur Herstellung der Formen für die Porcellanmasse.

Nur wenige Substanzen sind geeignet, als Material für die Massefor-

men verwendet zu werden. Die zu formende Porcellanmasse muß hinlänglich geschmeidig sein, um sich in alle Vertiefungen der Form drücken zu lassen, auf der andern Seite muß sie beim Entfernen aus der Form Steifigkeit genug

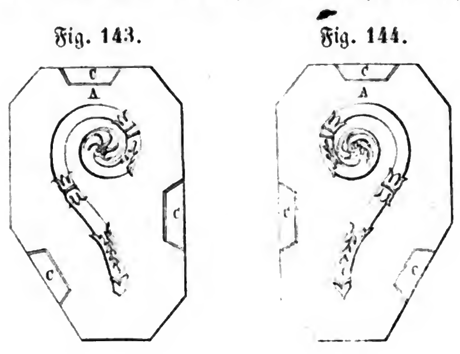


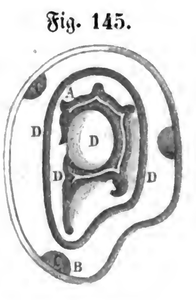
Fig. 143. Fig. 144.

haben, um sich nicht mehr zu verbiegen. Die Masse muß demnach in der Form consistenter geworden sein. Daraus folgt, daß zur Herstellung einer Form nur ein poröses Material, welches Feuchtigkeit zu absorbiren vermag, Anwendung finden kann. Nur der Gyps und der gebrannte Thon besitzen Porosität in hinlänglichem Grade. Gewöhnlich wendet man Formen von Gyps an. Es ist einleuchtend, daß eine Form nur eine bestimmte Anzahl nasser Porcellangegenstände auszutrocknen vermag und man sie daher nach einiger Zeit austrocknen lassen muß, damit sie fernere Dienste thun kann. Dies geschieht durch Aussetzen an die Luft oder durch vorsichtiges Erwärmen. Durch öfteres Austrocknen, überhaupt durch längeren Gebrauch, wird der Gyps auf der Oberfläche für Wasser undurchdringlich, weil die im absorbirten Wasser aufgelöst gewesenen Salze mit dem Gyps zum Theil eine nicht poröse Doppelverbindung bilden. Eine solche Form wird durch Abziehen mit Schachtelhalm wieder brauchbar. Formen aus gebranntem Thon sind haltbarer als die aus Gyps; bei ihrer Herstellung hat man das Schwinden während des Brennens zu berücksichtigen und das Modell nach genau berechneten Dimensionen zu fertigen. Formt man trockne oder pulverförmige Massen, so sind die Formen von Metall.

Man unterscheidet Ballenformerei (moulage à la balle) und Schwartenformerei (moulage à la croûte). Nach der ersten Art wird die Porcellanmasse in Stücken von der geeigneten Größe, die von dem Ballen abgeschnitten werden, entweder mit den Fingern oder mit einem besonders zugerichteten Holze so in die Form eingepreßt, daß das Stück eine gleichmäßige

Scherbenstärke erhält. Zwischen die Finger und die Porcellanmasse muß ein feuchtes leinenes Läppchen gelegt werden. Man legt dann, wenn die Form aus zwei Hälften besteht, die beiden Hälften auf einander und vereinigt durch Druck die beiden geformten Hälften. Die überschüssige Masse begiebt sich nach der rinnenförmigen Vertiefung D, welche den geformten Gegenstand umgiebt (Fig. 145).

Fig. 145.



Teller, Tassen und ähnliche Hohlgefäße formt man mit Hülfe von Schwarten, worunter man flache, dünne Blätter von Porcellanmasse versteht, welche man entweder durch Schlagen mit einem hölzernen, mit Schafleder überzogenen Hammer oder durch Auswalzen erzeugt. Am zweckmäßigsten combinirt man beide Methoden, indem man einen kleinen Masseballen erst durch Schlagen abplattet und dann mit einem Wellholz ausrollt, wobei zwei Lineale, welche zu beiden Seiten der Schwarte zu liegen kommen, das Maß für die Stärke der Schwarte geben. Neuerdings fertigt man die Schwarten häufig mit Hülfe von Maschinen.

Als Beispiel der Schwartenformerei wählen wir das Formen einer Saucière.

Die Form einer Saucière besteht aus dem Kern A (Fig. 146), über welchen man die Schwarte B legt; dieser Kern giebt das Innere des Gegen-

Fig. 146.

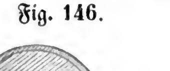
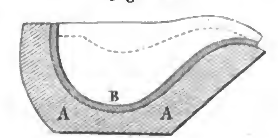


Fig. 147.



standes, die Hohlform (Fig. 147 und 148, letztere mit Grifflöchern versehen) giebt das Aeußere desselben. Das Formen eines Tellers geschieht auf

Fig. 148.

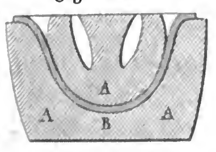
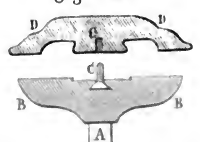


Fig. 149.



dieselbe Weise; auf die Reliefform, welche der vertieften Seite entspricht und auf der Drehscheibe befestigt ist (Fig. 149), legt man die Schwarte,

drückt sie mit Hülfe eines feuchten Schwammes an und dreht die Außenseite mit einer Schablone ab, deren richtige Führung durch einen einfachen Apparat gesichert wird.

Das Formen von Porcellangegenständen durch Gießen aus dickem Massebrei beruht gleichfalls auf der Eigenschaft der Gypsformen, Wasser zu absorbiren und auf diese Weise die Porcellanmasse consistenter zu machen. Die zum Gießen bestimmte Porcellanmasse wird mit Wasser zu einer dicken Schlempe angerührt, welche keine Luftblasen, keine Knoten und Massetheilchen enthalten darf. Sie wird in ein Reservoir gebracht, von wo aus sie in die Formen gegossen werden kann, welche auf der inwendigen Fläche mit Hülfe eines Pinsels mit einer dünnen Schicht von Masse überzogen wurden. Man füllt nun die Form mit dem Massebrei an, wobei dafür zu sorgen ist, daß die Luft aus der Form entweichen kann. Nachdem nun durch Absorption von Wasser eine dünne Masseschicht entstanden ist, gießt man die flüssige Masse ab und füllt neue Masse nach, was so oft wiederholt wird, bis die gewünschte Wanddicke erreicht ist. Man sieht, daß dieses Verfahren mit der Methode des Stürzens in der Zinngießerei (dem Decantirverfahren, vergl. Bd. I. p. 271) übereinstimmt und sich von ihr nur dadurch unterscheidet, daß hier die Bildung einer Schicht nicht durch Abkühlung, sondern durch die wasserabsorbirende Eigenschaft der Gypsform bewirkt wird.

Nach vorstehender Methode stellt man in Sèvres Porcellanröhren und Porcellanretorten dar und zwar letztere auf folgende Weise: Man macht zwei symmetrische Hälften, die man später vereinigt. Zur Herstellung einer solchen Hälfte richtet man eine Form mit der Höhlung A und dem Griffloche C (Fig. 150 und 151) vor und stellt darüber eine zweite Form (Fig. 152 und 153), welche zur Vervollständigung der Retorte dient und das Niveau

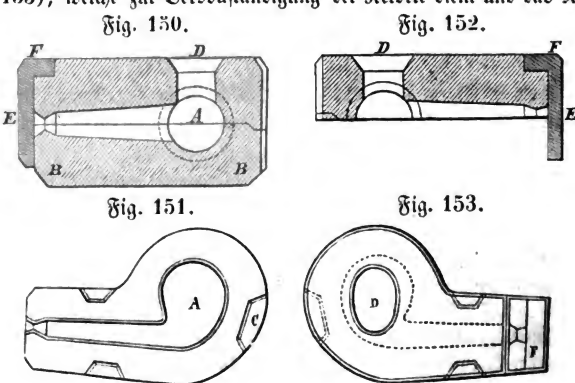


Fig. 150. Fig. 152.

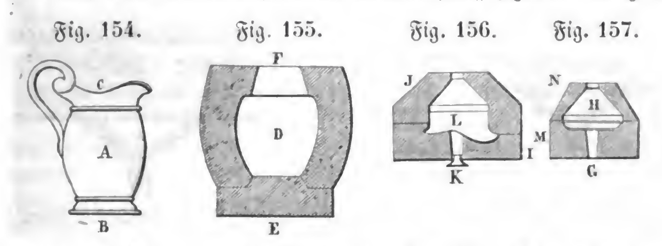
Fig. 151. Fig. 153.

des Schlickers über der Vereinigungsebene der beiden Theile, welche nach ihrer Vereinigung die Retorte bilden, erhält. Durch die Oeffnung D wird der Schlicker eingegossen. Die Vorrichtung F gestattet die beiden Formen zu vereinigen und die Oeffnung E zu schließen. Die obere Form darf nicht absorbirend sein, man macht sie aus Metall oder geöltem Gypse. Wenn man glauben kann, daß die Retortenwand ihre gehörige Dicke erreicht habe, entfernt man den übrigen Schlicker durch D; die den Formen entnommenen zwei Retortenhälften werden dann auf gewöhnliche Weise vereinigt.

Bei dem Guß von Säulen, die eine gewisse Länge haben sollen, vermeidet man fehlerhafte Stellen und Luftblasen, wenn man den Schlicker von unten in die Form treten und durch Aufsteigen dieselbe anfüllen läßt (genau so wie bei dem Gießen mit dem Steigrohre, Bd. I. p. 231). Das Aufsteigen wird bewirkt entweder durch hydrostatischen Druck oder mit Hülfe eines Kolbens.

Behufs der Herstellung von Milchkannen (Fig. 154) macht man den Bauch derselben in einer Form von der Einrichtung Fig. 155, den Hals

Fig. 154. Fig. 155. Fig. 156. Fig. 157.



in der Form 156 und den Fuß in der Form Fig. 157. Beim Gießen des Halses wendet man die Form L und entfernt die überschüssige Schlempe durch die Oeffnung K; für den Fuß füllt man die Form durch H und läßt den erschöpften Schlicker durch G ablaufen. Der Henkel wird für sich gegossen. Sämmtliche Theile werden noch weich mit einander vereinigt, der Henkel wird aber erst später angesetzt.

§. 400.

Das Abdrehen, Nachbessern, Behenkeln und Ansetzen.

Es wurde bereits oben bei der Herstellung eines Tellers angegeben, daß sie mit Hülfe einer Form begonnen und mit der Schablone beendigt werden. Hierbei ist es häufig der Fall, daß die Schablone nicht beweglich, sondern befestigt ist, wodurch der zu formende Gegenstand einen weniger ungleichmäßigen Druck erfährt. Man nennt diese Methode das Schablonirver-

fahren (calibrage), in gewisser Beziehung eine Combination des Drehens mit dem Formen. Die Handhabung der Schablone wird am besten aus der Beschreibung der Fabrikation der Teller, wie sie in Sèvres geschieht, deutlich werden. Zunächst wird die Schwarte (Seite 625) mit Vorsicht auf die Form aufgelegt, welche die innere Fläche bilden soll. Diese Form sitzt auf einer Scheibe, die um ihre Axe gedreht werden kann. So entsteht die innere Fläche. Die Dicke des Tellers und die äußere Fläche bildet man mit Hülfe der Schablone F (Fig. 158), ein Messingblech, worin der äußere halbe Umriß des Tellers ausgeschnitten ist. Die Schablone läßt sich auf- und abschieben. Die mit Stellschrauben versehene Vorrichtung dient zum Stellen und Halten der Schablone. Indem nun der Teller auf der Scheibe umläuft und dabei die Kante der Schablone trifft, wird dem Teller auch die äußere Form ertheilt.

Zuweilen ist auch die Schablone auf der Form selbst befestigt, wodurch der Apparat sehr vereinfacht wird. Bei dieser Einrichtung (Fig. 159) befin-

Fig. 158.

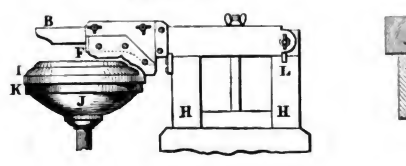
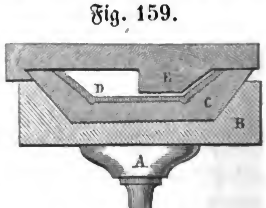
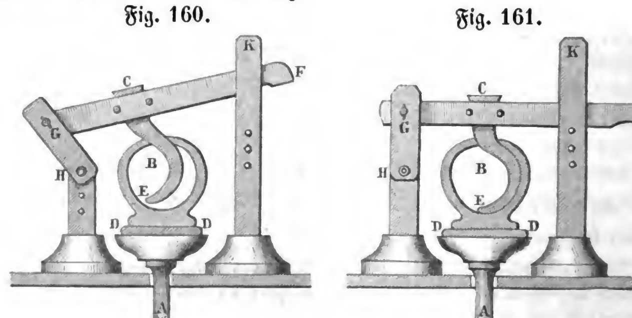


Fig. 159.



det sich auf dem Scheibenkopfe A eine Vorrichtung B, in welche die Form C des Tellers D eingelassen ist, in der Weise, daß sich wohl die Form, nicht aber die Vorrichtung mit der hölzernen Schablone E, welche die innere Gestalt des Tellers bilden soll, bewegt.

Fig. 160. Fig. 161.



Die Schablone von Bougon und Chalot soll hohlen Porcellangefäßen die innere Gestalt geben; sie befindet sich an dem beweglichen Halter H (Fig. 160), welchem mittelst der Charniere H und G die erforderliche Bewegung gegeben werden kann. Fig. 161 zeigt die Schablone in der Stellung, die sie einnimmt, sobald der zu formende Gegenstand durch die Drehscheibe A in Bewegung gesetzt worden ist.

Es kommt selten vor, daß der geformte Gegenstand ohne weiteres getrocknet und gebrannt werden könnte; in den meisten Fällen ist noch ein Abdrehen (tournassage), Ausbessern (réparage et grattage), Verzieren durch Guillochiren und endlich ein Ansetzen von besonders geformten Theilen, z. B. Henkeln (collage, applicage), nothwendig [1]).

§. 401.

Fertigen von Porcellangegenständen ohne Formen.

Gewisse Porzellanarbeiten werden aus freier Hand gefertigt, so die Sculpturarbeiten und die Anfertigung von Blumen, von welchen letzteren man die Blätter, Stengel, Kelche und Blumenkronen so wie alle übrigen Theile mit Hülfe des Bossirgriffels bildet. Feine Blätter werden indessen auch häufig in großer Anzahl auf einmal in Gypsformen gepreßt. Die Unmöglichkeit, freischwebende Theile wie Halme, Blumenstengel in Porcellanmasse auszuführen, welche sich beim Trocknen und Brennen verziehen oder umsinken würden, beschränkt einigermaßen die Auswahl unter den Blumen; man formt daher die Blumen meist ohne Stengel und macht diesen dann aus Draht. Die Blätter werden in der innern Handfläche geformt, deren Furchen die Aderung des Blattes ziemlich täuschend nachbilden. Gegenwärtig finden sich jedoch Wein- und Epheublätter aus Porcellan, die, wie H. Schwarz angiebt, durch ihre vollkommene Naturwahrheit, so wie durch die durchscheinende zarte Masse von wunderbarer Schönheit erscheinen. Man hat augenscheinlich ein natürliches Blatt, etwa durch Eintauchen in Schlempe oder Schlicker oder durch Aufstreichen mit einem Pinsel mit Porcellanmasse versehen, welche dann nach dem Zerstören des Blattes nach dem Brennen die natürliche schöne Form in der vollkommensten Weise copirt.

Eine andere Arbeit aus freier Hand ist die Verzierung von Figuren mit Spitzen, Stickereien u. s. w., welche man mit Hülfe von Tüll und gehäkel-

---

[1]) Ausführliche Beschreibung aller dieser Operationen in Brongniart, Traité des Arts céramiques, I. p. 165 und 168 und Salvétat, Leçons de Céramique, II. p. 125 — 141.

tem Zeug darstellt; man benetzt es mit Wasser, taucht es in Schlicker, legt es an die betreffende Stelle des Porcellangegenstandes auf und läßt es trocknen. Später überfährt man es noch 2—3 Mal mit einem in Schlicker getauchten Pinsel. Während des Brennens wird die organische Substanz, aus welcher der Tüll oder das Zeug besteht, zerstört und es bleibt das Porcellangewebe allein zurück. Aehnliche Verzierungen werden auch erhalten, indem ein Arbeiter mit einem zugespitzten Holze von der Gestalt eines Bleistiftes dicklich gehaltene Porcellanschlempe tupfweise an die passende Stelle bringt.

§. 402.

Trocknen der Porcellanwaaren.

Nachdem die Porcellanwaaren geformt und durch das Abdrehen u. s. w. vollendet worden sind, werden sie an den Trockenort gebracht, wo das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Schatten vor sich geht. Da die Moleküle der Masse in dem Grade einander näher gerückt werden, als daraus die Feuchtigkeit verschwindet, so findet ein Schwinden, d. h. ein Abnehmen des Volumens statt, welches indessen die Proportionen unangetastet läßt, wenn das Trocknen gleichmäßig vor sich geht. Geschieht das Trocknen ungleichmäßig, wie es der Fall sein würde, wenn man künstliche Wärme oder die directe Sonnenwärme benutzen wollte, so können ein Verziehen und ein gänzliches Zugrundegehen der Waaren nicht ausbleiben. Die zu trocknenden Waaren bleiben auf Brettergestellen so lange sich selbst überlassen, bis sie keine Feuchtigkeit mehr verlieren. Besonders sorgfältig muß man ungleich dicke Stücke trocknen. Einzelne Stücke werden nach dem Trocknen noch mit Schachtelhalm oder rauhem Papier überfahren, damit sie eine minder rauhe Oberfläche erhalten.

§. 403.

Glasur und Glasiren.

Nur eine geringe Anzahl von Porcellangegenständen und dann meist nur Statuen und Figuren, kommt unglasirt, als sogenanntes Biscuit, in den Handel. Die meisten Porcellangegenstände sind mit einem glänzenden glasähnlichen Ueberzuge, mit der Glasur (glaçure, *glaze*), überzogen. Alle Glasuren, welche in der Fabrikation von irdenen Waaren Anwendung finden, lassen sich unter folgende vier Abtheilungen bringen:

1) Erdglasuren (couvertes) sind durchsichtige Gläser aus Kieselerde, Thonerde und Alkalien, aber ohne Bleioxyd und Zinkoxyd geschmolzen; sie sind höchst strengflüssig und schmelzen in der Regel bei derselben Temperatur, bei welcher die Masse ihre Gare erlangt. Die Glasur des harten Por-

cellans ist eine solche Erdglasur, auch die Glasur von manchem Steinzeug gehört hierher.

2) Bleihaltige Glasuren (vernis) sind bleihaltige durchsichtige Gläser, welche auch zuweilen neben der Kieselsäure Borsäure enthalten; je nach ihrer Zusammensetzung und der Natur der irdenen Waare, welche damit überzogen werden soll, ist ihre Haltbarkeit und Schmelzbarkeit eine verschiedene; meist schmelzen sie bei einer Temperatur, welche niedriger ist, als diejenige, bei welcher die Masse sich gar brennt. Das gewöhnliche Töpferzeug und die feine Fayence erhalten eine bleihaltige Glasur.

3) Emailglasuren (émails) sind theils weiße, theils gefärbte undurchsichtige Glasuren, meist Zinnoxyd neben Bleioxyd enthaltend; sie schmelzen leicht und dienen zum Maskiren der unangenehmen Farbe der Porcellanmasse.

4) Lüster (lustres) sind meist Erd- und Alkaliglasuren, die die Masse als äußerst dünne Schicht, gleichsam als Hauch überziehen und nicht nur die darunter liegende Masse schützen und undurchdringlich machen sollen (wie die Glasur des gewöhnlichen Steinzeuges, mit Hülfe von Kochsalz und Wasserdämpfen hervorgebracht), sondern auch häufig (wenn sie Metalloxyde enthalten) nebenbei den irdenen Gegenstand zu decoriren bestimmt sind (Goldlüster, Kupfer- und Bleilüster).

Gegenwärtig handelt es sich nur um die Porcellanglasur. Man verlangt von ihr, daß sie bei der Temperatur, bei welcher die Porcellanmasse nur verglaset, schon schmilzt, daß sie ferner vollkommen ungefärbt und durchsichtig sei; da ein Thonerde-Alkali-Silicat indessen nur bei einer geringen Dicke durchsichtig ist, so kann ein solches Silicat nur in sehr dünner Schicht als Porcellanglasur Anwendung finden. Die Glasur muß ferner glatt und glasglänzend sein, sich von der Masse nicht lostrennen und nicht Risse bekommen, demnach fast genau denselben Ausdehnungscoefficienten besitzen wie die Masse selbst; sie muß endlich hart und widerstandsfähig gegen Schnitt, Druck und Reibung sein.

Wie bereits früher angegeben, ist die Glasur eine Porcellanmasse mit reichlichem Zusatz von Flußmitteln, so daß die Masse in dem Porcellanofen zum Schmelzen kommt. In Meißen besteht die Glasur aus

Quarz	37
Kaolin von Seilitz	37
Kalk von Pirna	17,5
Porcellanscherben	8,5
	100,0

In der Berliner Porcellanfabrik setzt man die Glasur zusammen aus:

Kaolin von Morl	31
Quarzsand	43
Gyps	14
Porcellanscherben	12
	100

Das Wiener Porcellan erhält eine Glasur aus gleichen Theilen Quarz und Porcellanscherben und $^2/_5$—$^3/_4$ vom Gewicht des Quarzes an Dolomit. In der braunschweigischen Fabrik zu Fürstenberg besteht die Glasur aus

Quarz	43
Porcellanthon	43
Flußspath	14
	100

In der Petersburger Porcellanfabrik besteht die Glasur aus

Kaolin	10
Quarz	20
Feldspath	120
Porcellanscherben	10
Kreide	20
	180

In der Fabrik von Sèvres besteht die Glasur nur aus Pegmatit, einem aus Quarz und Feldspath zusammengesetzten Gestein; die Analyse hat seit länger als sechzig Jahren dargethan, daß die Zusammensetzung dieses Gesteines ziemlich genau folgende ist:

Kieselerde	80
Thonerde	12
Kali	8
	100

Vor dem Jahre 1780 benutzte man in Sèvres zum Glasiren eine Masse, zusammengesetzt aus

gestoßenem Biscuit	48
Sand von Fontainebleau	40
Kreide von Bouginal	12
	100

Folgende Zusammenstellung zeigt die Bestandtheile der künstlichen Glasur und der heutzutage dort üblichen Feldspathglasur:

	Künstliche Glasur.	Feldspathglasur.
Kieselerde	71,62	76,10
Thonerde	17,50	15,50
Kalk	9,38	0,17
Kali und Natron	1,50	7,42
Wasser und Verlust	—	0,81
	100,00	100,00

Die Glasur des chinesischen Porcellans ist weit complicirter zusammengesetzt; sie besteht aus einem Gemenge von Kalk, Farnkrautasche und einem Gestein (Yeou-Ko), welches den Pegmatiten von St. Yrieix fast gleich zusammengesetzt ist. Der Yeou-Ko von Tong-Kang hat nach Salvétat folgende Zusammensetzung:

Kieselerde	75,9
Thonerde	13,9
Eisenoxyd	0,7
Kalk	0,4
Kali und Natron	6,7
Wasser	2,7.

Gebrannte Glasur von chinesischen Porcellangefäßen war zusammengesetzt aus:

Kieselerde	68,0	64,1
Thonerde	12,0	10,2
Eisenoxyd	Spuren	Spuren
Kalk	14,0	21,0
Kali und Natron	6,0	5,1.

Aus diesen Zahlen folgt, daß die Glasur des chinesischen Porcellans weit schmelzbarer ist als die von europäischem; sie verdankt diese Schmelzbarkeit dem Zusatz von Kalk zu dem Pegmatitgestein, welches schon für sich als Material zur Glasur dienen kann.

Die Zubereitung der Glasur hat mit der der Porcellanmasse Vieles gemein, nur muß bei der Glasur die Zerkleinerung der Materialien viel weiter getrieben und das quantitative Verhältniß der Bestandtheile weit genauer eingehalten werden.

§. 404.

Das **Auftragen der Glasur** (posage des glaçures) kann, wenn wir das Glasiren im **Allgemeinen** betrachten, auf viererlei Weise geschehen, nämlich

1) durch Eintauchen (par immersion, *dipping*),
2) durch Bestäuben (par saupoudration),
3) durch Begießen (par arrosion, *washing*),
4) durch Verflüchtigen (par volatilisation).

Man trägt entweder die Glasur in Substanz mit allen Ingredienzien auf (durch Eintauchen und Begießen), oder man führt der Masse gewisse Bestandtheile direct (durch Bestäuben) oder durch Verflüchtigen zu, welche mit der Masse zu Glasur zusammentreten.

Das **Glasiren durch Eintauchen** ist die zum **Glasiren des Porcellans**, der feinen Fayence und zuweilen des Töpferzeuges angewen-

dete Methode; sie erfordert denjenigen Grad von Porosität der Masse, um Flüssigkeiten begierig zu absorbiren; zugleich muß die Masse so viel Zusammenhang besitzen, daß sie vom Wasser nicht mehr aufgeweicht wird. Um daher die geformten und getrockneten Porcellangegenstände in den Zustand zu versetzen, in welchem sie mit Wasser zusammengebracht, nicht mehr ihre Form verlieren, müssen sie vorher gebrannt werden. Unglasirte, gargebrannte Geschirre heißen Biscuit. Das ächte Porcellan wird vor dem Glasiren einem schwachen Brand, dem Verglühen (dégourdir, cuisson en dégourdi, *biscuit baking*) unterworfen. Die verglühte Waare behält unter Wasser ihre Form und absorbirt Wasser in reichlicher Menge. Ein verglühter Porcellanteller von 400 Gramm Gewicht wiegt nach dem Eintauchen in reines Wasser und nach dem sorgfältigen Abwischen 423 Gramm.

Die mit Wasser gemahlene Glasur wird mit Wasser zu einem dünnflüssigen Teig wiederum ungefähr von der Consistenz der Kalkmilch angerührt. Taucht man nun ein verglühtes Geschirr in die Glasurbrühe, so wird ein Theil des Wassers von der porösen Masse rasch absorbirt und das in dem Wasser suspendirt gewesene Glasurmehl wird ähnlich einem Niederschlag auf einem Filter, auf der Oberfläche des Porcellans zurückbleiben, adhäriren und sich daselbst als eine gleichmäßige Schicht verdichten. Da die Gleichheit der Dicke der Glasurschicht davon abhängt, daß alle Theile gleich lange Zeit in der Glasurbrühe eingetaucht bleiben, so ist es unerläßlich, die verglühten Gegenstände so durch die Glasurbrühe zu nehmen, daß der beim Eintauchen vorangegangene Theil auch beim Herausnehmen vorangeht und umgekehrt. Die Dicke der abgesetzten Schicht ist abhängig von der Consistenz der Glasurbrühe und der Zeit des Eintauchens. Bei gleichen Zeiten ist die Dicke der Schicht proportional der Dicke des Gegenstandes; da nun die Dicke der Glasurschicht unabhängig ist von der Dicke der Porcellanwaare, so müssen dünnere Gegenstände in eine dickere Glasurbrühe, dickere in eine dünnere getaucht werden. Die Erfahrung hat nun für das Porcellan folgende Verhältnisse zwischen Wasser und Glasur festgestellt:

		Dünne	Mittlere	Dicke Gegenstände
In Volumen	Glasur	35,0	22,4	18,8
	Wasser	65,0	77,6	81,2
Dem Gewichte nach	Glasur	58,7	43,1	37,5
	Wasser	41,3	56,9	62,5.

Aus der Glasurbrühe scheidet sich bei ruhigem Stehen die Glasur ab; obgleich dies während der Arbeit durch die Bewegung des Eintauchens selbst zum Theil verhindert wird, so kann es doch kommen, daß z. B. von einem Stoße Teller die letzten in einer dünneren Glasurbrühe glasirt sind als die

ersten. Dieser Uebelstand tritt um so leichter ein, je höher die herrschende Temperatur ist. Eine Glasurbrühe, welche zum Absetzen

bei 20° 4 Stunden 20 Minuten braucht, bedarf dazu
bei 65° 3 " — "

Zusatz von Essig bewirkt eine längere Suspension der Glasurmasse in der Flüssigkeit. Die oben erwähnte Glasurbrühe brauchte, als man dem Wasser $^3/_7$ Essig zusetzte, 6 Stunden, bei einem Zusatz von $^1/_{22}$ arabischem Gummi 8 Stunden.

Die Manipulation des Glasirens geschieht auf folgende Weise: Die verglühten Stücke werden zuerst gut abgestäubt, da die Glasur an den Stellen, wo sich Staub befindet, nicht oder ungleichmäßig absetzt. Das Glasiren eines jeden Gegenstandes, gleichviel von welcher Form, geht immer mittelst Eintauchen oder Durchziehen durch die Glasurmasse vor sich. Man nimmt das Stück zwischen die Finger der beiden Hände und taucht dann dasselbe in schräger Richtung in den Porcellankübel; sobald die Glasurbrühe über dem Stück zusammenschlägt, zieht man es rasch heraus und läßt es ablaufen. Das Glasiren hohler Geschirre, als Kannen, Vasen u. s. w., erfordert immer größere Geschicklichkeit als das Glasiren flacher Geschirre. Ein hohles Gefäß wird immer auch schräg in die Glasurbrühe gebracht, dann aber unter derselben schnell gewendet und herausgezogen, damit die Glasur an allen Stellen sich gleichmäßig anlege. Bei dem Eintauchen bleiben diejenigen Stellen, an welchen der Arbeiter das Stück anfaßte, ohne Glasur, an Stellen, welche davon frei bleiben sollen, wie dort, wo es im Ofen auf der Unterlage ruht, haftet dagegen Glasur. Aus diesem Grunde ist eine Nachbesserung (Retouchiren) nothwendig, wobei bald Glasur aufgetragen, bald hinweggenommen wird. Letztere Stellen werden mit einem steifen Pinsel abgekehrt. Sollen Stellen von bestimmter Zeichnung sogleich beim Eintauchen in die Glasurbrühe frei bleiben, so überstreicht man sie mit Reservage, einer Auflösung von Asphalt in Terpentinöl oder einem Gemenge von Wachs und Oel.

§. 405.

Von den übrigen Methoden des Glasirens, die indessen nie bei dem Porcellan vorkommen, noch einige Worte.

Das Glasiren mittelst Bestäuben ist die einfachste und billigste Glasirmethode und findet nur bei gröberen irdenen Waaren Anwendung, die zu einem so niederen Preise verkauft werden, daß ein Verglühen der Masse, um ihr die Eigenschaft, im Wasser sich zu zertheilen, zu benehmen, als zu kostspielig nicht möglich ist. Man beutelt über die frischgeformten noch feuchten Waaren Bleiglätte oder Mennige, zuweilen nur Bleiglanzpulver (Glasurerz); es bleibt

alsdann eine Schicht davon auf der feuchten Oberfläche haften und zwar von ziemlich gleichmäßiger Dicke. Diese Pulver liefern das Bleioxyd, die Masse die Kieselerde und die Thonerde, welche zur Bildung der Glasur erforderlich ist. Aus Rücksicht für die Gesundheit der Arbeiter ist diese Methode sehr gefährlich, da der in die Lungen eindringende feine Staub auch noch nebenbei zu Bleivergiftungen Anlaß geben kann. In neuerer Zeit hat man zum Bestäuben ein fein gepulvertes Gemenge von Zinkblende und calcinirtem Glaubersalz vorgeschlagen.

Das Glasiren durch Begießen findet bei Geschirren Anwendung, welche keine Porosität und demnach kein Absorptionsvermögen mehr besitzen und also der Methode des Eintauchens nicht unterworfen werden können. Derartige Geschirre sind das Frittenporcellan und das englische Porcellan. Das Glasiren durch Begießen kommt aber auch vor bei dem gewöhnlichen Töpferzeug und bei einigen Arten von Fayence. Man giebt der Glasurbrühe Rahmconsistenz und gießt davon in oder auf die zu glasirenden Waaren, indem man sie durch eigenthümliches Bewegen und durch Schwenken überall auszubreiten sucht. Den Ueberschuß läßt man ablaufen; dies geschieht unter einem gewissen Stoß (secousse), damit keine Wulst bleibt. Durch dieses Glasirverfahren hat man die Möglichkeit, das Innere eines Gefäßes mit einer andern Glasur als die äußere Fläche zu versehen. So sind z. B. viele Fayencen inwendig weiß und auswendig braun glasirt. Man taucht diese Stücken äußerlich in eine Flüssigkeit, welche die braune Glasur enthält und hält sie horizontal, bis die Flüssigkeit den Rand des Gefäßes berührt; darauf läßt man sie trocknen und versieht das Innere durch Begießen und Schwenken mit weißer Glasur.

Das Glasiren durch Verflüchtigung endlich wird auf die Weise ausgeführt, daß man gegen das Ende des Brandes in dem Ofen einen salzigen oder metallischen Dampf bildet, der sich mit der Kieselerde der Masse zu einem wirklichen Glase verbindet. Die nach der Verflüchtigungsmethode glasirten Gegenstände sind so zu sagen nur auf der Oberfläche polirt, alle Formen bleiben demnach gänzlich unverändert. Man verfährt hierbei auf zweierlei Weise: nach der gewöhnlichen Art, die nur bei solchen Waaren Anwendung finden kann, welche ohne Kapseln und offen gebrannt werden, so daß sie das Feuer überall frei umspielt, wirft man Kochsalz in den Ofen und bringt auf die Feuerungen grünes Holz, welches zur Bildung von wasserreichem Rauch Veranlassung giebt. Da das Kochsalz schon in der Rothglühhitze Dampfgestalt annimmt, so ist das Innere des Ofens mit den Dämpfen desselben angefüllt, welche mit den Wasserdämpfen zu Salzsäure und Natron sich umsetzen. Letzteres schlägt sich auf die Masse nieder und

bildet mit der kieselsauren Thonerde derselben ein Glas, das den Gegenstand als dünner Anflug überzieht. Die Glasur bildet sich eben so vollständig im Innern der Gefäße, als an der äußeren Oberfläche.

Bei feinem Steinzeug, das nicht im freien Feuer, sondern in Kapseln eingesetzt gebrannt wird, verfährt man behufs des Glasirens durch Verflüchtigen auf die Weise, daß man die innere Fläche der Kapseln entweder durch Eintauchen oder Begießen oder Anstreichen mit einem Pinsel mit den Substanzen überzieht, durch deren Verflüchtigung eine Glasur auf den eingesetzten Gefäßen sich bilden soll. Eine sehr gebräuchliche Mischung zum Glasiren der inneren Kapselfläche besteht aus

Potasche	28
Bleiglätte	5
Kochsalz	67
	100

Während des Brennens verflüchtigt sich einerseits Kochsalz und andererseits Chlorblei, die von der Kohlensäure der glühenden Geschirrmasse angezogen werden und sich mit dieser zu einer dünnen Glasschicht verbinden. Man wendet in England auch häufig Borsäure an, die bei hoher Temperatur bekanntlich auch sich verflüchtigt. Diese Art des Glasirens, besonders in England heimisch, wird *Smearing* genannt.

Hieher gehören auch die Lüster und die *flowing colours* der Engländer, wodurch die Weiße des Porcellangrundes auf liebliche Weise abgeändert wird. Man erhält diese Farben, indem man die Kapseln mit einem Gemenge von Chlorcalcium, Chlorblei und Thon bestreicht und gewisse Metalloxyde wie Kobaltoxyd in kleinen Gefäßen in die Kapseln stellt. Die Metalloxyde werden durch die Chloride (Chlorblei, Chlorcalcium) in Chlormetall verwandelt und verflüchtigt und setzen sich gleich einem Nebel auf dem Geschirre ab. Von der Erzeugung des Lüsters wird später die Rede sein.

§. 406.

Die Kapseln oder Kasetten.

Porcellangefäße und überhaupt feinere irdene Waaren dürfen beim Brennen nicht der freien Einwirkung der Flamme ausgesetzt sein, weil Flugasche und Rauch eine Verunreinigung derselben bewirken würde; man muß sie deshalb in einer Umhüllung brennen, welche zu diesem Zwecke eigens aus Thon verfertigt und Kapsel oder Kasette (auch Kofer, cassette, étuis, *saggar*, *seggar*) genannt wird. Die Kapsel muß eine Temperatur ertragen, bei welcher die Glasur des Porcellans schmilzt, ohne zu erweichen; sie darf weder in der Hitze, noch beim Erkalten reißen, auch keine Körner fallen lassen (streuen); sie soll ferner mehrere Brände aushalten und möglichst billig her-

zustellen sein. Man fertigt die Kapseln aus feuerfestem Thon, welcher mit gestoßenen, schon gebrannten Kapselscherben (Charmotte odert mit Quarzsand) stark versetzt ist. Durch diesen Zusatz ist das Schwinden und auch die Gefahr des Verziehens und Reißens der Kapseln stark vermindert. Das Verhältniß zwischen Thon und Charmotte ist ein verschiedenes, weil der zur Verfügung stehende Thon bald fett, bald mager ist; man wendet an

in Wien	1 Th.	Thon	1 Th.	Charmotte,
in Berlin	2 „	„	1 „	„
in Sèvres	3 „	„	2 „	„

Zum Zerkleinern der Kapselscherben hat man besondere Mühl-, Stampf- oder Walzwerke. Das innige Mischen der so erhaltenen Charmotte mit dem Thon geschieht in einer Knetmühle unter Zusatz von Wasser. Die Kapseln werden gewöhnlich mit freier Hand auf der Töpferscheibe gefertigt, indessen stellt man sie auch häufig mit Hülfe von Formen dar. Die Kapseln müssen so gestaltet sein, daß der Raum so vortheilhaft als möglich benutzt werde. Während man früher für alle Porcellangegenstände cylindrisch runde oder ovale Kapseln mit flachem Boden benutzte, hat man gegenwärtig für flache Stücke, z. B. für Teller, sogenannte eingeschachtelte Kapseln (Sparkapseln), mit so geformtem Boden, daß der Bauch einer Kapsel in die Vertiefung der betreffenden Porcellangeschirre paßt. In die Kapsel legt man zuerst eine ebengeschliffene Platte aus Kapselmasse (Pumbse, Deckel, rondeaux) und stellt erst auf diese das Porcellan. Dort, wo die Geschirre die Unterlage oder einander selbst berühren, wird sorgfältig die Glasur entfernt und außerdem etwas Sand aufgestreut.

Eine sehr gebräuchliche Form der Kapseln und des Einsetzens (encastage, *setting-in*) in dieselben ist die von Régnier, wo ein Teller z. B. eigentlich in eine doppelte Kapsel, eine äußere und eine innere, eingesetzt wird. Die Raumersparniß ist eine sehr bedeutende, in den Raum, in welchen man früher 2 Teller brachte, bringt man nach der gegenwärtigen Methode (Fig. 162) mindestens fünf. Fig. 163 zeigt die Form der Kapseln.

Fig. 162.

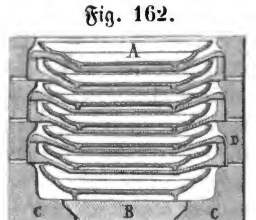
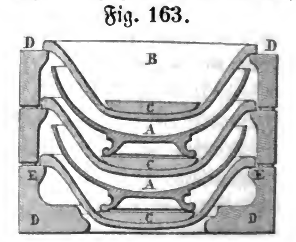


Fig. 163.



und die Art des Einsetzens bei Salatschüsseln, Fig. 164 bei Compotnäpfen und Fig. 165 bei gewöhnlichen Tassen.

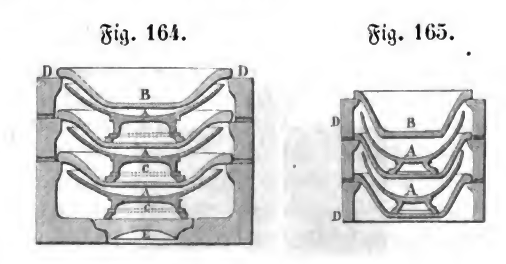


Fig. 164. Fig. 165.

Geschirre, die sich in Folge ihrer geschweiften Form im Feuer leicht verziehen, werden in der Kapsel gestützt; bei größern Gegenständen mit Henkeln, welche, wie z. B. Tassen, in bedeutender Anzahl gebrannt werden, ist die Kapsel C C mit einem besondern Vorsprunge B (Fig. 166 und Fig. 167) zur Aufnahme des Henkels versehen.

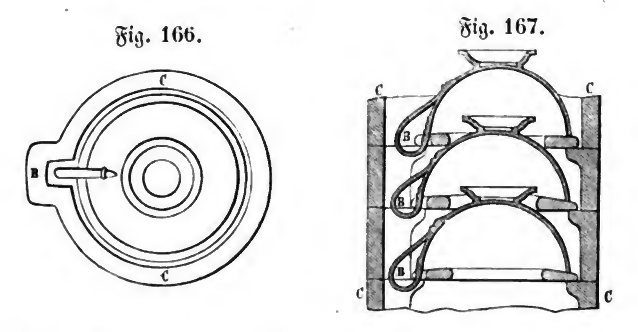


Fig. 166. Fig. 167.

Das Einsetzen der Porcellangeschirre in die Kapseln erheischt die größte Sorgfalt. Hat der Arbeiter in die sorgfältig gereinigte Kasette den Pumbs gelegt, so bringt er das betreffende Porcellanstück, ohne dessen Glasur zu verletzen, an seinen Ort, so daß es die Kapsel außer mit dem Fuße nirgends berühre. Auf diese Kapsel kommt eine zweite, darauf eine dritte u. s. f., bis eine S ä u l e entstanden ist, welche der Einsetzer nach dem Ofen hin trägt.

§. 407.

Der Porcellanofen.

Die Einrichtung des Porcellanofens ist Fig. 168 im verticalen Durchschnitte, Fig. 169 im horizontalen Durchschnitte dargestellt. Der

Fig. 168.

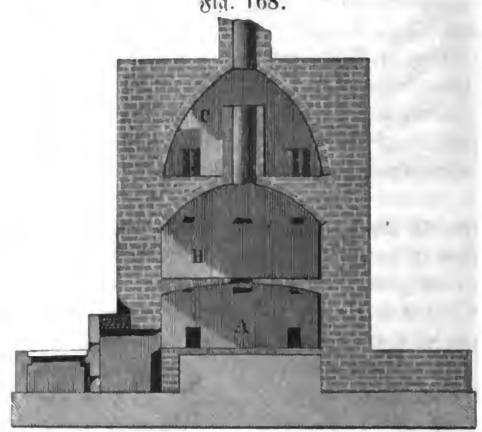
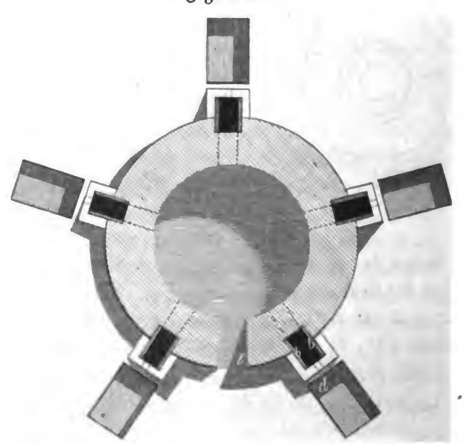


Fig. 169.



abgebildete Ofen ist ein stehender Flammenofen mit drei Etagen und fünf Feuerungen für Holzfeuerung eingerichtet. Im Allgemeinen stellt ein solcher

Ofen einen hohlen Cylinder vor, dessen obere Decke eine Kuppel bildet, aus der in der Axe der Schornstein sich erhebt. Die flachen Gewölbe oder Etagen, in welche er abgetheilt ist, communiciren durch Feueröffnungen. Die unterste Abtheilung A heißt der Gutofen; sie dient zum Gar-, Glatt- oder Starkbrennen des Porcellans; die zweite Etage B, der Verglühofen, dient zum Verglühen der geformten Geschirre; in der dritten, C, dem Mantel, werden Kapseln u. s. w. gebrannt. In jede Abtheilung führt eine Thür, welche während des Brennens zugesetzt wird. Am Boden des Gutofens sind die fünf Feuerungen angebracht, aus gemauerten viereckigen Kästen bestehend, deren eine Wand vom Ofen selbst gebildet ist. Von jedem Feuerkasten führt eine Oeffnung durch die Ofenwand in den Gutofen. In dem Gewölbe, welches den Gutofen von dem Verglühofen trennt, befinden sich mehrere Oeffnungen, durch welche die Flamme in die zweite Etage treten kann. Die Hauptöffnung, die den Feuercanal bildet, liegt in der Axe des Gewölbes. Der Gutofen steht mit der zum Brennen der Kasetten bestimmten Abtheilung C nur durch eine in der Mitte des Gewölbes befindliche Oeffnung in Verbindung. Die Heizung geschieht zuerst in den unter den Feuerungen befindlichen Feuerkammern, indem man etwas Holz darin anzündet. Ist durch dieses schwache Feuer, das Flattirfeuer (Lavir- oder Vorfeuer, petit feu, trempe) die Waare bis zum starken Rothglühen erhitzt worden, so beginnt man das Scharf- oder Glattfeuer (grand feu). Man feuert dabei nicht mehr in der Heizkammer, sondern legt das klein gespaltene völlig trockene Holz in die länglich vorspringende Oeffnung, wie in der Zeichnung angedeutet ist. Hier findet das Verbrennen so statt, daß von oben die Luft eintritt und dann durch das Brennmaterial hindurch in den Ofen geht. Auf diese Weise wird stets der untere Theil des Holzes verzehrt und die heiße Luft tritt aus den glühenden Kohlen sofort in den Ofen, während bei andern Feuerungen die Luft zuletzt durch das kalte Brennmaterial geht, das man von Zeit zu Zeit aufschüttet, und dadurch abgekühlt wird. Die in der Feuergrube sich ansammelnden Kohlen bilden dort eine bedeutende Glut, die zum Steigern der Temperatur nicht wenig beiträgt, ja ohne welche der beabsichtigte Wärmegrad kaum erreicht werden würde. Sobald die Kohle in dem Feuerkasten in solcher Masse sich angesammelt hat, daß sie über die Ofensohle emporsteigt, öffnet man die vorher verschlossenen Zuglöcher am Feuerkasten und gestattet dadurch der Luft den Zutritt zu den glühenden Kohlen. Auf solche Weise wird die Flamme durch den horizontal eintretenden Luftstrom mehr zur Axe des Ofens hingeführt. Während des Scharffeuerns sind die Feuerherde (die Schüren) wahre Generatoren und man hat so in jedem Feuerraum zwei Verbrennungen übereinander, die sich wechselseitig bedingen. So

lange der Ofen nicht in voller Weißglühhitze steht, hat man nicht nöthig, sich von der Höhe der Temperatur genauere Kenntniß zu verschaffen; ist aber Weißglühhitze eingetreten, so sucht man durch Probeziehen (tirer des montres) den Stand näher zu ermitteln. Nachdem nämlich die Kapselsäulen oder Stöße in den Ofen eingesetzt waren, vermauert man die Einsetzöffnung mit feuerfesten Steinen, läßt aber in der Mauer eine Probeöffnung (trou de montre, visière), durch welche man glasirte Porcellanscherben (montres) in besonders dazu gefertigten Kapseln einsetzt. Nachdem der Ofen weißglühend ist, öffnet man die Probeöffnungen, nimmt die Probescherben heraus und beurtheilt den Schmelzgrad ihrer Glasur. Das Gutbrennen dauert 17—18 Stunden; man verschließt dann den Ofen und läßt ihn erkalten, wozu 3—4 Tage erforderlich sind.

Zum Gelingen des Porcellanbrennens ist nicht nur eine sehr hohe Temperatur, nicht nur eine reichliche Entwickelung, sondern auch eine bestimmte chemische Beschaffenheit der Flamme Bedingung, insofern letztere von wesentlichem Einflusse auf die Farbe des Productes ist. Zu diesem Zwecke muß die Flamme, wenn der Ofen in vollem Gange sich befindet, so viel als möglich die Beschaffenheit der Holzgasflamme besitzen, d. h. nicht blaß und durchsichtig, sondern fett und weiß sein. Die Analyse zeigt in der Zusammensetzung der Gase während der Dauer des Flattir- und des Scharffeuers merkliche Unterschiede. Sieht man von den Wasserdämpfen ab, so ist die Zusammensetzung der Gase folgende:

	Gegen das Ende des Flattirfeuers	Während des Scharffeuers
Kohlensäure	15	19
Sauerstoff	4	—
Stickstoff	81	76
Kohlenoxydgas	—	3
Wasserstoff	—	1
	100	100

Aus diesen Zahlen folgt, daß während der ersten Periode des Feuerns die Gase oxydirend wirken, während in der Periode des Scharffeuers der Ofen mit reducirenden Gasen angefüllt ist.

Was den Holzverbrauch beim Brennen des Porcellans betrifft, so macht Salvétat hierüber folgende sich auf Sèvres beziehende Angaben: 1 Kilogr. Porcellanmasse kostet 1 Frank 11 Centimes zu brennen; diese Summe erniedrigt sich aber auf etwa 6—7 Centimes, wenn man das Gewicht der Kapseln, Pumbse u. s. w. mit in Rechnung zieht, die ebenfalls bis zur Temperatur des Garbrennens der Masse erhitzt werden müssen. Directe Versuche haben gelehrt, daß in 12,800 Kilogramm Kapseln nicht mehr als 800 Kilogramm käuflicher Waare enthalten waren; man muß demnach, um 1 Th.

Porcellanmasse zu brennen, 16 Th. Masse bis zu einer Temperatur von 1600° erhitzen. Berechnet man die Menge des in einem Ofen verbrannten Holzes, welcher 12,800 Kilogramm Kapseln und Geschirr enthält, so ersieht man, daß 800 Kilogr. Porcellangeschirr 12,000 Kilogr. Holz consumirten; ein Kilogr. Porcellanmasse erfordert demnach zum Garbrennen 15 Kilogr. Holz (Pappel- oder Birkenholz).

Bisher war das Brennmaterial für die Porcellanöfen fast ausschließlich Holz, also das kostspieligste. Die Anwendung von Steinkohlen war entweder mißglückt oder nur theilweise möglich, so in Meißen, wo man 3/4 böhmische Pechbraunkohle und 1/4 Steinkohle brennt. Neuerdings hat Vital Roux ein Verfahren und eine Ofeneinrichtung bekannt gemacht, mittelst deren man Steinkohlen ausschließlich brennen kann, ohne dem gewöhnlichen Uebelstand, nämlich einer Färbung der Geschirre durch den Rauch ausgesetzt zu sein. Jene bestehen darin, daß man das Feuer mit doppeltem Luftzuge speist und die Kohle in kleinen Mengen und kurzen Perioden nachschürt. Die Feuerung ist mit aufrechtem, nicht umgekehrtem Luftzuge. Man erspart 53 pCt. der früheren Brennkosten. Die Gase in einem mit Steinkohlen betriebenen Porcellanofen bestanden, nachdem der Ofen 30 Stunden im Brande war, aus:

Kohlensäure	16,30
Kohlenoxyd	4,64
Wasserstoff	0,70
Stickstoff	78,00
Schwefelwasserstoff	0,36
	100,00

In Sèvres wurden 60 Stères Holz ersetzt durch 80 Hektoliter Steinkohlen, d. h. 1,33 Hektoliter Steinkohle ist in ihrer Wirkung gleich 1 Stère Holz [1]. 210 Kilogr. Holz (Birke oder Pappel) = 106 Kilogr. Steinkohle. 1 Kilogr. Porcellanmasse braucht zum Garbrennen 8 Kilogr. Steinkohle.

§. 408.

Das Entleeren des Ofens und Sortiren der Waare.

Nachdem der Ofen gehörig abgekühlt ist, schreitet man zum Entleeren (défournement) desselben. Man hat hierbei zuvörderst die Stöße oder Kapselsäulen loszumachen und den gelösten Theil abzuheben und aus dem Ofen zu entfernen; die einzelnen Kapseln werden aufgeklopft und ihr Inhalt wird herausgenommen; die leeren Kapseln werden seitwärts in Reihen geordnet und gesprungene, oder sonst als unbrauchbar sich zeigende auf den Scherbenhaufen gebracht. Das den Kapseln entnommene Geschirr wird so-

[1]) Vergl. Bd. I pag. 624 die Anmerkung.

fort von den etwa daran befindlichen Stützen und Sperrringen befreit und einer genauen Prüfung unterworfen, wobei es in vier Sorten geschieden wird:

a) in Feingut, wozu alles Geschirr gehört, welches fleckenlos, milchweiß, blasenfrei, spiegelglatt in der Glasur, nicht verbogen und nicht gerissen ist;

b) in Mittelgut, welches minder weiß und glatt in der Glasur ist und nur kleine Fehler hat, die man entweder beim Malen decken kann oder beim Gebrauch des Geschirres nicht nachtheilig sind;

c) zum Ausschuß gehören alle Stücke, deren Glasur schlecht geschlossen oder eierschalig (d. h. wenn in der Glasur sehr viele feine Pünktchen sichtbar werden) und deren Farbe gelblich ist, die Verunreinigungen der Masse oder Verbiegungen zeigen;

d) Stücke endlich mit Blasen und Rissen, mit groben Verziehungen der Formen sind unverkäuflich und gehören dem Bruchgeschirre an.

Diejenigen Stellen der Porcellangegenstände, die mit den mit Sand bestreuten Pumbsen in Berührung standen, sind rauh; diese Stellen müssen geglättet werden, was auf die Weise geschieht, daß man das betreffende Stück an eine mit einem fein gepulverten und gefritteten Gemenge von 96 Th. Quarzsand und 4 Th. Porcellanmasse bestreute, befeuchtete und schnell rotirende Eisenscheibe fest andrückt. In Sèvres werden die abgeschliffenen Füße außerdem noch polirt und erhalten dadurch fast das Ansehen, als wären sie glasirt.

§. 409.

Fehler der Porcellanmasse und der Glasur.

Die hauptsächlichsten Fehler der Porcellanmasse und der Glasur sind folgende:

Risse der Masse (fentes en cru); die Porcellanmasse ist in dem Zustande, in welchem sie zum Formen angewendet wird, kurz und nur wenig plastisch; sie zieht sich beim Trocknen stark zusammen und die kleinste Ungleichheit in der Zusammenziehung beeinträchtigt nicht nur die Form, sondern bewirkt selbst eine Trennung der Theile, die oft erst nach dem Brande als Riß sich bemerklich macht. Ein Aufsitzen des Porcellans auf einer Unterlage, an der es fest haftet und die beim Zusammenziehen der Masse nicht nachgiebt oder nicht zugleich mit dieser schwindet, ist gleichfalls oft der Grund des Entstehens der Risse.

Das Verziehen (déformation) kann davon herrühren, daß entweder die Flamme zu stark auf gewisse Theile des Stückes wirkte, oder die Masse

in Folge fehlerhafter Zusammensetzung zu schmelzbar war. In einzelnen Fällen ist jedoch das Verziehen weder eine Folge zu hoher Temperatur noch der Beschaffenheit der Masse, sondern der Form selbst.

Der Wund oder die Windung (vissage); die Porcellanmasse ist so empfindlich gegen Druck, daß sie an einer nur etwas mehr gedrückten Stelle weit weniger schwindet als an andern Stellen und man daher an einem auf der Scheibe gedrehten Stücke die Spirale sieht, nach welcher der Arbeiter beim Aufdrehen mit den Fingern von der Mitte gegen auswärts oder von unten nach aufwärts gefahren ist. Dieser Fehler wird der Wund genannt.

Die Flecken (taches) können von Körnern der Kapseln herrühren, welche auf das darin befindliche Porcellan gefallen und darauf eingeschmolzen sind. Solche Stellen kann man zuweilen mit Hülfe einer eigenthümlichen Schleifvorrichtung ausbessern. Häufig haben die Flecken in der Einwirkung des Rauches auf die Porcellanmasse ihren Grund und tragen dann dazu bei, daß das Geschirr dem Ausschuß beigesellt werden muß.

Die gelbe Färbung (le jaune), welche die Masse zuweilen während des Brennens annimmt, rührt theils von der Einwirkung des Rauches, theils auch von einer oxydirenden Einwirkung der Flamme her, welche das Eisen der Masse in Eisenoxyd überführt.

In der Glasur der Porcellanmasse machen sich hauptsächlich folgende Fehler bemerklich:

Blasen (bouillons), sie können in Folge von Gasentwickelung durch die Reaction der Glasurbestandtheile auf einander entstehen, aber auch das Resultat eines zu starken Feuers auf normal zusammengesetzte Masse oder Glasur sein;

die eierschalige Beschaffenheit (la coque d'oeuf) ist ein Fehler, der sich bei der Glasur von Porcellan oft zeigt und derselben das Glänzende nimmt; wenn die Glasur nicht hinlängliche Schmelzbarkeit besaß oder wenn sie nur unvollkommen gebrannt war, oder wenn endlich unter dem Einflusse reducirender Gase sich Alkalien verflüchtigten, welche der Glasur die ursprüngliche Schmelzbarkeit nahmen, so zeigt die Glasur eine eierschalenähnliche Beschaffenheit.

Wenn die Masse und die Glasur verschiedene Ausdehnungscoefficienten haben, so zeigen sich auf der Oberfläche Haarrisse (gerçures, tressailles); sind dieselben zahlreich und zeigen sie eine gewisse Regelmäßigkeit, so nennt man solche Geschirre craquelirte (vases craquelés ou truités).

Die craquelirten Porcellanvasen mit bläulichem oder weißlichem Grunde, deren Email auf tausendfältige Weise zerrissen ist, sind außerordentlich gesucht. Es kommt zuweilen in den Porcellanfabriken vor, daß bei einem

Brande von drei- bis vierhundert Porcellanvasen sich eine oder zwei finden, deren Email theilweise derartig zerrissen ist; bis jetzt konnte man aber dieses Zerreißen nicht nach Belieben hervorbringen, obgleich man den Grund, die ungleiche Zusammenziehung der Glasur und der Masse, kannte. Nach Stanislaus Julien fertigen die Chinesen craquelirte Gefäße, indem sie die Glasur mit Speckstein (kieselsaure Magnesia) versetzen; während des Brennens bekommt die Glasur eine unendliche Zahl feiner Risse, welche nach allen Richtungen hin sich verbreiten und eine Art zusammenhängenden Netzes bilden. Man macht diese Sprünge sichtbar, indem man das Gefäß in siedende schwarze oder rothe Tinte taucht.

§. 410.

Schwinden und specifisches Gewicht des Porcellans.

Durch die Einwirkung des Feuers erleidet die Thonmasse eine Verminderung des Volumens, welche man das Schwinden (retraite) nennt. Die Größe der Schwindung ist abhängig von der Natur der Masse, von der Temperatur, bei der sie gebrannt wurde, von der Art und Weise der Formen und endlich auch von der Gestalt des Gegenstandes. Das Schwinden kann von den Dimensionen der Modelle an betrachtet 2—20 pCt. der Längendimension betragen. Es lassen sich dabei drei verschiedene Phasen unterscheiden:

1) von dem Entfernen des noch weichen Gegenstandes aus der Form oder von der Drehscheibe bis zum vollkommenen Austrocknen an freier Luft,

2) von dem lufttrocknen Zustande bis nach dem Verglühen,

3) von dem Verglühen bis nach dem Garbrennen.

Nach den Versuchen von Brongniart ist bei dem Porcellan die lineare Schwindung durchschnittlich 13 pCt., die Schwindung dem Volumen nach 39 pCt. Von der Schwindung kommt

auf das Verglühen 25 pCt.
auf das Gar- oder Scharfbrennen 75 „

Das Schwinden hat seinen Grund zum Theil im Austrocknen der Masse, zum Theil aber auch in der beginnenden Schmelzung der Masse während des Garbrennens.

Da die linearen Dimensionen der Porcellangegenstände während des Brennens sich verkürzen, so sollte man glauben, daß das specifische Gewicht des Porcellans um so höher sein wird, einer je höheren Temperatur dasselbe beim Brennen ausgesetzt war. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß das

Gegentheil stattfindet. Das specifische Gewicht des Porcellans verhält sich umgekehrt wie die Temperatur des Scharffeuers.

	Specifisches Gewicht	
	des Pulvers	der Masse
Meißner Porcellan	2,569	2,5
Porcellan von Sèvres	2,242	2,314
Verglühtes Porcellan von Sèvres	2,619	2,169
Frittenporcellan von Sèvres	2,873	2,525.

Das Porcellan von Sèvres hat im verglühten Zustande als Pulver ein specifisches Gewicht von 2,619, halbgebrannt von 2,440 und ganzgebrannt von 2,242. Das Berliner Porcellan hat nach G. Rose

im verglühten Zustande	ein specifisches Gewicht von	2,613
nach 3 Stunden Scharffeuer	„ „ „ „	2,589
„ 4 „ „	„ „ „ „	2,566
„ 9 „ „	„ „ „ „	2,452.

Das verglühte Porcellan erleidet bei seinem Uebergang in gargebranntes Porcellan keinen Gewichtsverlust und keine Veränderung in seiner Zusammensetzung. Die Abnahme des specifischen Gewichts darf nicht einer Abnahme der Dichte der Bestandtheile der Masse, sondern muß der Bildung einer neuen Verbindung von Kaolin und Feldspath zugeschrieben werden, die als eine homogene Masse eines Polysilicates erscheint. Das specifische Gewicht des Feldspathes (aus dem Granit von Hirschberg in Schlesien) der Berliner Fabrik (= 2,59) beträgt nach dem Schmelzen nur noch 2,384, die Porcellanerde (von Morl bei Halle = 2,633) hat nach dem Glühen im Porcellanofen nur noch ein specifisches Gewicht von 2,563.

§. 411.

Porcellanmalerei[1]).

Die Porcellanmalerei ist ein Zweig der Glasmalerei (vergl. Bd. II. p. 395), deren Wirkung aber ausschließlich auf das reflectirte, nie auf das durchgehende Licht berechnet ist. Die Porcellanfarben sind gefärbte Gläser, welche durch Aufschmelzen (Einbrennen) auf die Porcellanmasse Festigkeit und Glanz erlangen. Zur Erzeugung jeder Farbe gehört das farbegebende Me-

[1]) Literatur: Gentele, Lehrbuch im Potteriefache, Gehren 1856, p. 258; Salvétat, Leçons de Céramique, Tome II. p. 480; Prechtl's Encyclopädie, XVIII. p. 400; C. Hartmann, Thonwaaren- und Glasfabrikation, Berlin 1842, p. 601; Brongniart, Traité des arts céramiques. Paris 1844, Tome II.; Brongniart, Handbuch der Porcellanmalerei, deutsch von Kypke, Berlin 1846; Creuzburg, Journ. f. prakt. Chemie, IX. p. 321; Wächter, Dingl. polyt. Journ., CXI. p. 292; Salvetat, ibid. CXV. p. 367. —

talloxyd und der Fluß. Jede in der Porcellanmalerei als Farbe anwendbare Substanz muß folgende Bedingungen erfüllen:

a) sie muß bei einer bestimmten Temperatur schmelzen und sich dabei nicht verändern; eine flüchtige oder organische Substanz ist von vornherein ausgeschlossen;

b) sie muß der Porcellanmasse stark anhaften und nach dem Brennen Glasglanz besitzen;

c) sie darf durch Wasser, feuchte Luft und gewisse Gase, welche wie Schwefelwasserstoff zuweilen in der Luft vorkommen, keine Veränderung erleiden; sie muß der Einwirkung von vegetabilischen Säuren, alkalischen Flüssigkeiten, heißem Fett u. s. w. widerstehen;

d) sie muß sich in Bezug auf ihren Ausdehnungscoefficienten an den der Masse und Glasur anschließen. Je nach ihrem Verhalten im Feuer theilt man die Porcellanfarben ein in

Scharffeuerfarben (couleurs de grand feu),

und Muffelfarben (couleurs de moufle ou couleurs tendres).

Erstere enthalten färbende Oxyde, die vollkommen oder mindestens so feuerbeständig sind, daß sie die zum Scharfbrennen erforderliche Hitze unverändert ertragen. Man trägt sie *unter der Glasur* auf und schmilzt sie mit derselben. Da die meisten Metalloxyde bei der Temperatur des Scharffeuers ganz oder zum Theil sich verflüchtigen und einen unreinen Ton geben, so sind die meisten Porcellanfarben *Muffelfarben*, welche stets nach dem Glasiren auf der Glasur aufgetragen und in der Muffel eingebrannt werden.

Die in der Porcellanmalerei angewandten Metalloxyde und Metalloxydsalze sind folgende:

Eisenoxyd für Roth, Braun, Violett, Gelb und Sepia,
Chromoxyd für Grün,
Kobaltoxyd und salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali (vergl. Bd. I. p. 508) für Blau und Schwarz,
Uranoxyd für Orange und Schwarz,
Manganoxyd für Violett, Braun und Schwarz,
Iridiumoxyd für Schwarz,
Titanoxyd für Gelb,
Antimonoxyd für Gelb,
Kupferoxyd und Kupferoxydul für Grün und Roth,
chromsaures Eisenoxydul für Braun,
chromsaures Bleioxyd für Gelb,
chromsaurer Baryt für Gelb,
Chlorsilber für Roth,
Platinchlorid und Platinsalmiak für Platinfarbe,
Goldpurpur für Purpur- und Rosenroth.

Von den vorstehenden Oxyden sind zu Scharffeuerfarben anwendbar das *Uranoxyd*, das in Form von Uranpecherz $U_3 O_4$ angewendet wird, das *Kobaltoxyd*, das *Chromoxyd*, das *Mangan*- und *Eisenoxyd* und das *Titanoxyd*.

Die meisten Metalloxyde, so das Eisenoxyd, das Chromoxyd, das Iridiumoxyd, besitzen schon von Hause aus die gewünschte Nüance; diese werden nur mit dem Flußmittel (fondant) zusammengerieben und als Farbe benutzt; einige Oxyde erlangen die verlangte Färbung erst, wenn sie durch Schmelzen in Silicate oder Borate, überhaupt in Gläser übergegangen sind. So müssen z. B. Kobaltoxyd und Kupferoxyd erst mit Kieselsäure und Borsäure, Antimonoxyd mit dem Bleioxyd des Flusses (zu Neapelgelb, Bd. I. p. 517) zusammentreten, damit eine blaue, grüne oder gelbe Farbe sich bilde. Letztere Farben heißen *Schmelzfarben*, weil sie ihre Farbe erst erhalten, wenn sie mit dem Flußmittel zusammengeschmolzen werden, zum Unterschiede von den *Frittefarben*, deren Verwendung ein Fritten vorausgehen muß, durch welches die Farbe in einen halbverglasten Zustand versetzt wird.

Die Substanzen, aus denen der Fluß zusammengesetzt ist, sind: Sand oder Quarz, Feldspath, Borax und Borsäure, Salpeter, kohlensaures Kali und Natron, Mennige und Bleiglätte, Wismuthoxyd. Man verwendet in der Porcellanmalerei folgende sechs Flüsse (nach Salvétat und Creuzburg):

Fluß Nr. 1 für Roth:	Sand	20
	Mennige	60
	Calcinirter Borax	10

in einem hessischen Tiegel zusammengeschmolzen und ausgegossen;

Fluß Nr. 2 für Grau: Dieselben Ingredientien wie für Fluß Nr. 1; die Materialien werden, ehe sie geschmolzen werden, für Nr. 1 in einem Porcellanmörser, für Nr. 2 in einem eisernen Mörser zusammengerieben.

Fluß Nr. 3 für Carmin:	Borax	30
	Sand	30
	Mennige	10
Fluß Nr. 4 für Purpur:	Borax	60
	Sand	40
	Mennige	30
Fluß Nr. 5 für Violett:	Sand	10
	Mennige	40
	krystallisirte Borsäure	40
Fluß Nr. 6 für Roth und Blau:	Mennige	60
	krystallisirte Borsäure	30
	Sand	10

Weiß hat als Grundlage Zinnoxyd, arsenige Säure oder Knochenasche.

Grau wird in der Regel durch Mengen von Eisen- und Kobaltoxyd erzeugt, z. B. durch Mischen von

Fluß Nr. 6	88
kohlensaurem Kobaltoxydul	8
gelbem Eisenoxyd	4

Reines Platinpulver, durch Glühen von Platinsalmiak erhalten, eignet sich vorzüglich zur Herstellung eines schönen Grau.

Schwarz wird auf folgende Weise erhalten: Man löst 4 Th. Eisen- und 4 Th. Kobaltoxyd in Salzsäure, fällt die Lösung mit kohlensaurem Natron, rührt den Niederschlag lange Zeit um, bis er braun geworden, trocknet und glüht ihn mit doppelter Gewichtsmenge Kochsalz. Nachdem man das Product des Glühens ausgewaschen, calcinirt man es und erhält auf diese Weise das sogenannte schwarze Oxyd:

Fluß Nr. 6	40
Fluß Nr. 2	40
schwarzes Oxyd	25
Blau Nr. 2	5

Das schönste Schwarz ist das Iridiumschwarz, das durch Zusammenschmelzen von Iridiumoxyd mit der doppelten Menge Fluß erhalten wird. Das Chromschwarz von Gentele wird erhalten, indem man 4 Th. Eisenoxyd, $1\frac{1}{2}$ Th. zweifach-chromsaures Kali und 2 Th. Kochsalz im Porcellanofen einem Brande aussetzt und nach dem Mahlen das Lösliche mit Wasser auszieht.

Blau wird mittelst Kobaltoxyd oder salpetrigsauren Kobaltoxydul-Kali erhalten; für Indigblau schönt man das Kobaltoxyd mit Manganoxyd, für alles übrige Blau verdünnt man mit Zinkweiß:

Blau Nr. 2:	Zinkweiß	4
	kohlensaures Kobaltoxyd	2
	Fluß Nr. 1	10

Gelb erzeugt man mit Antimonoxyd neben Eisen- oder Zinkoxyd, ein sehr dunkles Gelb mit Uranoxyd, z. B.

Gelb Nr. 1:	gelbes Uranoxyd	10
	Fluß Nr. 6	30
Gelb Nr. 2:	Mennige	42
	krystallisirte Borsäure	9
	Sand	12
	Antimonium diaphoreticum ablutum (vergl. Bd. II. p. 400)	12
	rothes Eisenoxyd	3

Goldfarben werden durch Goldpurpur (Bd. I. p. 519) hervorgebracht;

Carmin: Man reibt auf feuchtem Spiegelglas noch nassen Goldpurpur, etwas Chlorsilber und ungefähr das Dreifache des Goldpurpurs an Fluß zusam-

men; Purpur erhält man durch Abänderung der Mischungsverhältnisse der genannten Substanzen, Violett ebenso, jedoch ohne Chlorsilber. Ultramarinblau erhält man mit Hülfe von thonsaurem Kobaltoxydul (Kobaltoxydul-Aluminat, eine Art Thénard's Blau, vergl. Bd. I. p. 409). Man löst 30 Th. Thonerdehydrat und 10 Th. kohlensaures Kobaltoxydul in Salpetersäure und verdampft die Lösung zur Trockne; der Rückstand heißt Ultramarinblauoxyd:

Ultramarinblauoxyd	10
Fluß Nr. 6	25

Ockergelb und ockerbraun werden mittelst Eisenoxyd und Zinkoxyd erhalten; das letztere scheint in diesen Verbindungen das Hydratwasser des Eisenoxydhydrates zu ersetzen. Z. B.

Ocker Nr. 1. Man bereitet das Ocker-Oxyd aus:

Eisen	30
Zink	30
Nickeloxyd	2

durch Auflösen in Salzsäure, Fällen, Glühen des Niederschlages mit Kochsalz u. s. w. und nimmt dann

Ocker-Oxyd	10
Fluß Nr. 2	30

Roth wird stets durch Eisenoxyd hervorgebracht, das durch Glühen von entwässertem Eisenvitriol erhalten wurde; das Roth spielt um so mehr ins Violette, je höher die Temperatur beim Glühen war. Orangeroth wird durch Zusatz von Zinkoxyd oder Thonerde, ein Roth mit bläulicher Nüancirung durch Zusatz von etwas Manganoxyd erhalten. Man schmilzt das Eisenoxyd mit Fluß (10 Th. Nr. 1 und 80 Th. Nr. 6) zusammen.

Braun wird ebenso wie die Ockerfarben durch Mischen eines Flusses mit einem Oxyd hervorgebracht; das Oxyd wird auf die bekannte Weise aus

metallischem Eisen	30
metallischem Zink	30
Kobaltoxyd	2

durch Auflösen, Fällen u. s. w. gebildet; man nimmt hierauf

Oxyd zu Braun	10
Fluß Nr. 2	30

Grün erhält man mit Hülfe von Fluß und grünen Oxyden verschiedener Nüance, welche als Basis Chromoxyd enthalten.

Grün Nr. 1. Man mischt

grünes Chromoxyd	20
kohlensaures Kobaltoxydul	10
Thonerdehydrat	20

glüht das Gemenge stark und wäscht es aus; nach dem Trocknen mischt man mit Fluß in folgenden Verhältnissen:

Oxyd zu Grün Nr. 1	10
Fluß Nr. 4	15
Fluß Nr. 6	15

Ein zwar wohlfeiles, aber auch weit weniger schönes Grün liefert Kupferoxyd.

§. 412.

Die Porcellanfarben können nur in Gestalt eines unfühlbaren Pulvers aufgetragen werden. Man zerstößt sie darum zuerst in einem nicht glasirten Mörser und zerreibt sie dann.

Das Reiben geschieht zuerst auf Mühlen mit Laufern aus Quarz oder Biscuit, dann auf Unterlagen von hartem Glas oder Biscuit, und mit Pistillen von Achat oder Quarz. Weiches Glas darf weder als Platte, noch als Pistille gebraucht werden, weil es sich leicht abreibt und die Farbe leicht flüssiger macht als erforderlich ist. Während des Reibens werden die ausgewichenen Theile mit Hülfe eines Spatels oder Palettmessers wieder unter den Pistill gebracht. Diese Messer sind entweder von Stahl, oder von Horn oder Elfenbein; erstere nutzen sich ziemlich schnell ab und bringen Eisen in Farben, welche keines davon enthalten dürfen; die Messer aus Horn oder Elfenbein sind daher vorzuziehen, die sich indessen noch schneller abnutzen und dabei in der Farbe phosphorsauren Kalk hinterlassen, welcher die Farbe alterirt oder ganz verdirbt. Das Reiben der Farben geschieht mit Wasser; dadurch wird das Verstauben verhindert und die Masse cohärenter. Ist die Farbe eine Scharffeuerfarbe und zum Malen auf die Glasur bestimmt, so braucht man eine klebrige Substanz, welche die Adhäsion an die Porcellanmasse vermittelt. Zucker, Gummi und Zwiebelabkochung können wol in einzelnen Fällen Anwendung finden, ein Oel, das durch das Feuer verflüchtigt wird und dabei doch nicht reducirend auf die Metalloxyde in der Farbe wirkt, ist weit vortheilhafter. Ein solches Oel ist wiederholt rectificirtes Terpentinöl, welches mit einer bestimmten Menge von sogenanntem Dicköl, durch Oxydation des Terpentinöls an der Luft entstanden, gemischt wird. Anstatt des Terpentinöls kann man auch Lavendelöl anwenden. Die künstlerische Seite der Porcellanmalerei muß hier außer Spiel bleiben, es sei nur erwähnt, daß sie gegenwärtig nicht mehr mit so großen Schwierigkeiten zu kämpfen hat, als früher. Ehedem war es gebräuchlich, die Bestandtheile der Farben nur zu mischen, nicht aber zu schmelzen, weshalb sie fast immer beim Auftragen eine andere Farbe besaßen als jene, die sie nach dem Aufbrennen annahmen. Da die Farben gegenwärtig vor dem Auftragen schon geschmolzen werden, so be-

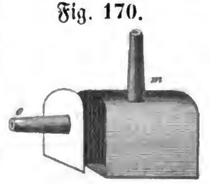
sitzen sie mindestens annäherungsweise die richtige Farbe, was besonders bei feinen Schattirungen unerläßlich ist. Am wenigsten haben die aus Gold erhaltenen Farben bei der Anwendung den beabsichtigten Ton; Carmin, Purpur und Violett sind so sehr von der Farbe nach dem Brennen verschieden, daß man beide kaum für dieselben Stoffe halten möchte. Für die Blumenmalerei ist dieser Umstand ein sehr unangenehmer, da man sich häufig irrt und die Harmonie der Farben leicht zerstört wird. Diesem Uebelstande sucht Salvétat dadurch zu begegnen, daß er zu dem Gemenge von Goldpurpur und Chlorsilber in Wasser suspendirtes Carthamin (den Farbstoff des Safflor) setzt; die getrocknete Farbe hat durch die zugesetzte Blendfarbe diejenige Nüance, die sie nach dem Brennen erhalten wird. Dieser Zusatz ist nicht nachtheilig, das Carthamin enthält im reinen Zustande keine fixen Bestandtheile, im Feuer wird es gänzlich zerstört und in einer oxydirenden Atmosphäre wie die der Muffel, verbrennt es gänzlich.

In neuerer Zeit concurrirt die Kunst des Porcellandruckes vielfältig mit der Porcellanmalerei. Die gravirte Kupfer- oder Stahlplatte wird mit der abgeriebenen Porcellanfarbe eingerieben, die Zeichnung wird auf Papier gedruckt, auf Porcellan abgedruckt und endlich eingebrannt. Da die Porcellanfarbe stets kürzer und weniger vertheilbar ist als die vegetabilische Farbe der gewöhnlichen Druckschwärze, so muß der Stich der Platte tiefer, müssen die aneinander grenzenden vertieften Stellen mehr von einander getrennt sein. Die Schwierigkeiten des Uebertragens der Zeichnung vom Papier auf das Porcellan, die sich in Folge der Unebenheit der zu bedrukenden Stellen ergaben, sind gegenwärtig gehoben. Nach einer andern Methode überträgt man die Zeichnung in Oel und bestäubt die so erhaltene Oelzeichnung mit Schmelzfarben.

§. 413.

Das Einbrennen der Farben geschieht bei den Scharffeuerfarben im Gutofen mit dem Aufbrennen der Glasur, bei den Schmelzfarben dagegen in der Muffel (Fig. 170) aus Kapselmasse gefertigt, welche in dem Muffelofen zum Glühen erhitzt wird; die vordere Wand der Muffel dient als Thüre zum Eintragen des Geschirres, das Rohr o, um die Temperatur und den Grad des Aufgebranntseins zu beobachten; das von der Mitte der oberen Wölbung der Muffel sich erhebende Rohr m gestattet den sich entwickelnden Terpentinöl- oder Lavendelöldämpfen den Abzug. Beide Rohre sind mit Thonpfropfen verschlossen. Einige Zoll über dem Rost des Muffel-

Fig. 170.



ofens sind als Unterlage für die Muffel einige starke Stangen durch den Ofen gelegt. Nachdem die Muffel in den Ofen eingesetzt ist und die Geschirre darin aufgestellt sind, setzt man die Vorderwand ein und verstreicht sie mit Thon; darauf führt man aus Mauersteinen die Vorderseite des Ofens auf. Die Muffel wird mit Holz, Holzkohlen oder Steinkohlen geheizt; von Holzkohlen hat man weniger einen verderblichen Einfluß auf die Farben zu fürchten. Wendet man Holz an, so muß dasselbe vollkommen trocken sein, weil die Erfahrung gelehrt hat, daß die wässerigen Dämpfe durch die Muffel ziehen und dort, wahrscheinlich durch Verflüchtigung der Borsäure des Flusses, die Farben matt machen. Sobald die Muffel lebhaft rothglüht, beginnen die Farben zu fließen; man öffnet nun von Zeit zu Zeit das Schauloch, um den Moment wahrzunehmen, wo die spiegelnde Oberfläche anzeigt, daß die Farben vollkommen geflossen sind. Das Schaurohr und das obere Abzugsrohr der Muffel dürfen nie zu gleicher Zeit geöffnet werden, damit nicht ein kalter Luftstrom in die Muffel dringt. In der Regel dauert ein Brand drei Stunden. Ueber Nacht kühlt der Ofen aus; man entleert die Muffel und beschickt sie von Neuem. Eine Muffel hält durchschnittlich 60 — 70 Brände aus.

Da die Muffelfarben stets auf der Glasur sich befinden, so lassen sie sich meist als fühlbare Erhabenheiten wahrnehmen; da sie außerdem gefärbte Bleigläser und deshalb weich sind, so unterliegen diese Farben doppelt der Abnutzung — Uebelstände, die bei den Scharffeuerfarben, als unter der Glasur liegend, nicht vorkommen.

Hierbei ist eines eigenthümlichen Verfahrens zu erwähnen, vermöge dessen eine Scharffeuerfarbe bei gleichem Feuer verschiedene Färbungen annehmen kann, je nachdem dieselbe einer reducirenden Atmosphäre, welche durch Einsetzen des zu brennenden Gegenstandes in eine mit Kohlenstaub gefüllte Kapsel erzeugt wird, oder einer oxydirenden Atmosphäre, welche durch Zuleitung von kalter Luft in die Kapsel entsteht, ausgesetzt wird. So giebt Chromoxyd im letzteren Falle eine angenehm theegrüne Färbung (Seladongrün), während es im erstern eine grau violette zeigt, wobei durch eine Modification des Verfahrens Abstufungen zwischen beiden Färbungen hervorgebracht werden können.

Das Seladongrün bildet häufig den Grund zu der sogenannten Malerei à la barbotine. Letztere besteht in der Herstellung von Reliefbildern, Figuren, Thieren, Arabesken u. s. w. durch Auftragen von dickflüssiger weißer Porcellanschlempe auf den grünen Grund des gebrannten Gefäßes, welches dann wie gewöhnlich glasirt und gargebrannt wird; diese Art Arbeit ist mehr die eines modellirenden Bildhauers als die eines Malers; sie bietet große technische Schwierigkeiten, weil die aufzutragende Masse wegen ihrer verschie-

denen Dicke verschieden trocknet und deshalb leicht reißt, besonders während des Brennens.

§. 414.

Decoriren des Porcellans durch Vergoldung, Versilberung und Platinirung.

Das Gold wird behufs der Vergoldung von Porcellan aus seiner Lösung in Königswasser entweder durch Eisenvitriol oder durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt.

Das durch Eisenvitriol gefällte Gold (Or à la couperose) ist gewöhnlich äußerst dicht und deshalb für die gewöhnliche und für diejenige Vergoldung, welche der Reibung nicht ausgesetzt ist, zu theuer. Man bedient sich deshalb zu diesem Zwecke des durch Quecksilberoxydul gefällten Goldes (Or au mercure), welches weit massiger ist und mehr ausgiebt als ersteres Damit sich während des Mischens mit dem Fluß keine Blättchen bilden, wird das Goldpulver vor der Anwendung mit dem Finger durch ein Seidensieb gerieben.

Vor seiner Anwendung wird das Gold mit dem Flußmittel auf das Innigste gemischt. Man wendet als Fluß basisch salpetersaures Wismuthoxyd an, das aus der salpetersauren Lösung durch Wasser gefällt worden ist. Die Anwendung von kohlensaurem Kali zum Fällen des Wismuthniederschlages ist nachtheilig, weil dadurch auch die dem Wismuth häufig beigemengten Oxyde des Nickels und Kupfers gefällt werden würden. Die Erfahrung hat gelehrt, daß das Vorhandensein von einigen Tausendtheilen Kupfer das Erscheinen eines schönen Mattgold verhindert. Man fügt dem Wismuthoxyd $^1/_{12}$ geschmolzenen Borax bei und nimmt auf 1 Th. Gold $^1/_{12}$ — $^1/_{15}$ Fluß.

Um an Gold zu sparen, ohne die Vergoldung weniger dauerhaft zu machen, sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. Rousseau überzieht die zu vergoldende Stelle zuerst mit Platin und bedeckt die Platinschicht mit einem Goldhauch. Grenon wendet zwei Goldschichten übereinander an, von denen eine jede mit einem besonderen Flußmittel und in verschiedenem Verhältniß gemengt ist.

Das Muschel- oder Malergold (Or en coquille) endlich, dessen man sich ebenfalls zum Vergolden bedient, besteht aus den Schabinen von der Bereitung des ächten Goldblattes — einer besonders in Nürnberg heimischen Industrie (vergl. Bd. I. p. 311). Diese Schabinen werden mit

einem in siedendem Wasser leicht löslichen Körper, wie Zucker, Salz oder Honig, fein gerieben. Das Feinreiben ist eine so langwierige Arbeit, daß ein geübter Arbeiter täglich nicht mehr als 60 Grm. fein zu reiben vermag.

Bei der Anwendung des Muschelgoldes (ächte Goldbronze) zum Vergolden wendet man zum Anreiben Honig- oder Gummiwasser an. Der Honig hat das Unangenehme, daß er die Fliegen anzieht, welche auf der aufgetragenen Vergoldung herumkriechen und die Feinheit der Details beeinträchtigen; er ist ferner gährungsfähig und entwickelt bei der Gährung Gase, die dem Anhaften des Goldes an das Porcellan entgegenwirken und das Gold heben. Das arabische Gummi hat diese Uebelstände nicht.

In jedem Falle muß die Vergoldung auf die von Fett vollständig befreite Fläche aufgetragen werden, weil sonst das Gold durchaus nicht adhäriren würde. Zum Anrühren des Goldes ist die Beize des Bruders Hippolyt (Mordant du frère Hippolyte), mit etwas arabischem Gummi versetzt, zu empfehlen. Man bereitet die Beize auf folgende Weise: Man kocht

geschälte Zwiebeln	430 Grm.,
geschälten Knoblauch	430 „

mit 3 Litern Essig und dampft bei schwachem Feuer ab, bis die Masse klebrig wird. Man löst darauf in der Flüssigkeit 250 Grm. arabisches Gummi, colirt dieselbe durch Leinwand und filtrirt sie durch Filtrirpapier, nachdem man sie mit so vielem Wasser verdünnt hat, daß sie mit Leichtigkeit durch das Filter geht. Das Filtrat wird bis zur Syrupconsistenz abgedampft.

Das Gold wird entweder mit dem Pinsel oder durch Druck aufgetragen. Das Einbrennen geschieht in der Muffel. Da das Gold dabei nicht schmilzt, sondern nur durch den schmelzenden Fluß auf das Porcellan befestigt wird, so zeigt es nach dem Brennen keinen Glanz, welchen es erst durch das Poliren (Vorpoliren mit glattem Achat und Reinpoliren mit Blutstein) erhält.

§. 415.

Ganz verschieden von der vorstehenden Vergoldung ist die Meißner Vergoldung oder Glanzvergoldung, deren Glanz nicht durch Reiben und Poliren hervorgebracht wird, sondern während des Brennens selbst entsteht. Sie läßt sich auf verschiedene Weise erhalten.

Die auf der Meißner Fabrik angewendete Methode ist nicht bekannt. Nach dem Verfahren von Dutertre löst man

	Feingold	32 Grm.
in	Salpetersäure	128 „
	Salzsäure	128 „

setzt zu der Lösung

metallisches Zinn 0,12 Grm.
Antimonbutter 0,12 „

und verdünnt die Flüssigkeit mit 500 Grm. Wasser (I). Auf der andern Seite löst man

Schwefel 16 Grm.
in venetian. Terpentin 16 „
Terpentinöl 80 „

unter Erwärmen und vermischt die Lösung mit

Lavendelöl 50 Grm. (II).

Darauf gießt man Flüssigkeit (I) auf Flüssigkeit (II) und rührt und schüttelt beide, bis das Gold der Lösung (I) von dem Schwefelbalsam vollständig aufgenommen worden ist. Letzterer wird mit warmem Wasser gewaschen, getrocknet, mit 65 Grm. Lavendelöl und 100 Grm. gewöhnlichem Terpentin gemischt und erwärmt, bis die Mischung vollkommen homogen geworden ist. Die goldhaltige Flüssigkeit erscheint von schwach grünlicher Farbe und zähflüssiger Beschaffenheit. Die goldhaltigen Harze zersetzen sich in der Wärme und geben, ohne dabei zu schmelzen, eine Kohle, in welcher das Gold in Gestalt eines ungemein dünnen Metallblättchens enthalten ist.

Nach der Methode von Carré löst man

Gold 10 Grm.

in Königswasser und setzt zu der Lösung

Aether 100 Grm.,

welcher das Gold aufnimmt. Man zersetzt ferner eine Lösung von

Kalischwefelleber 20 Grm.
mit Salpetersäure 200 „

wäscht den (aus Schwefelmilch bestehenden) Niederschlag gut aus, trocknet ihn und löst ihn in

Nußöl 5 Grm.
Terpentinöl 25 „

Der so erhaltene Schwefelbalsam wird mit 15 Grm. Lavendelöl verdünnt und mit dem Goldäther durch Schütteln gemischt. Nach dem Decantiren dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz ein und setzt hinzu basisch salpetersaures Wismuthoxyd 0,15 Grm. und borsaures Bleioxyd 0,15 Grm.

In solchen Porcellanfabriken, in welchen das Fabrikat wesentlich in Nippsachen (Nadeletuis, Riechfläschchen, Vögeln, Thieren und ähnlichen kleinen Gegenständen) besteht, wie es beinahe in allen Fabriken des Thüringer Waldes der Fall ist, werden zweierlei Präparate als Glanzgold benutzt, welche sehr schwache Vergoldungen von sehr glänzendem Ansehen geben, die bei gelindem Feuer eingebrannt werden. Diese Vergoldung ist zwar ver-

gleichsweise viel weniger haltbar, als die sogenannte echte Vergoldung mit gefälltem metallischen Gold, aber die Waaren, wozu sie angewendet wird, erheischen auch nicht viel mehr, als ein schönes Aussehen, indem sie keine Benutzung wie die Tafelgeschirre auszuhalten haben, sondern einfach als Zierrathen aufgestellt werden, oder in den Händen von Kindern als Spielzeug viel früher zerbrechen, als die Vergoldung abgenutzt ist. Das eine dieser Präparate ist nach Gentele nur mit flüchtigem Schwefelbalsam abgeriebenes Knallgold, die Zusammensetzung der andern Glanzgoldflüssigkeit ist nicht bekannt, sie besitzt vor dem ersten Präparat große Vorzüge, denn sie liefert nicht nur eine eben so haltbare Vergoldung wie dieses, sondern das Gold kommt auch bei reinlicher Behandlung mit einem solchen Glanze aus den Muffeln, wie ihn das bestpolirte Gold nicht hat; man ist also bei dem fraglichen Präparat des Polirens ganz überhoben und man kann auch Stellen glänzend vergolden, z. B. Vertiefungen, wo das Poliren unmöglich auszuführen wäre; überdies ist die Goldlage viel dünner, so daß selbst bei höherem Preise des Goldes in diesem Präparate der Consument noch erspart. Nur die mißliche Eigenschaft hat das fragliche Präparat, daß es sich nicht auf bemaltem Porcellan mit den Farben einbrennen läßt, was eben seinem Chlorgehalt zuzuschreiben ist, welcher bekanntlich auch in dem Falle auf die Farben schädlich wirkt, wenn durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefälltes Gold angewendet wird, welchem Quecksilberchlorür (Calomel) beigemischt ist. Bei zugleich bemalten Gegenständen wendet man daher fast nur das Knallgoldglanzgold an; dagegen benutzt man die Berliner Goldflüssigkeit zur Vergoldung ganz weißer Pièeen, und dazu sind ihre Eigenschaften unübertrefflich. Die Haltbarkeit der letzteren Vergoldung ist aber auch nicht größer, als die des Knallgoldpräparats; sie verträgt ebenso wenig Reibung oder Abnutzung.

Ob ein Gegenstand durch gefälltes metallisches Gold oder durch ein Glanzgoldpräparat vergoldet ist, läßt sich mit Sicherheit nicht durch Streichen mit dem Finger, mit Leder oder durch Kratzen mit den Nägeln u. s. w. beurtheilen. Führt man aber die vergoldete Fläche einige Male gegen das Haupthaar, so nimmt dieses die Glanzvergoldung wie eine feine Feile weg, wogegen die echte Vergoldung davon nicht leidet.

Das Versilbern und Platiniren ist nur in geringer Ausdehnung üblich. Das metallische Silber wird aus seiner Lösung durch Kupfer oder Zink, das Platin aus neutralem Platinchlorid durch Kochen mit Kali und Zucker gefällt. Das Schwarzanlaufen der Versilberung auf Porcellan durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen kann man nach Rousseau verhindern, wenn man vor dem Brennen auf das Silber eine sehr dünne Schicht Gold ausbreitet. Es entsteht dann eine weiße Legirung von Gold-Silber, welche

beständig ist. Es sind indessen zum Gelingen viele Vorsichtsmaßregeln nöthig. Silber und Platin werden mit basisch salpetersaurem Wismuthoxyd gemengt, aufgetragen und eingeschmolzen; sie werden nachträglich polirt. Glanzplatin oder Platinlüster erhält man durch Auftragen von Platinsalmiak mit Lavendelöl oder Schwefelbalsam und Einbrennen; man wendet letzteren jedoch weniger auf Porcellan als auf Fayence an, dasselbe gilt auch von den übrigen Lüstern, von welchen weiter unten die Rede sein wird.

Anhang zum Porcellan.

§. 416.

Lithophanien.

Das Durchscheinende des Porcellans hat zuerst der Franzose Bourgoing zur Darstellung der Lithophanien oder Lichtbilder benutzt; es sind dies in flachen Gypsformen mit Reliefzeichnungen gepreßte dünne und nicht glasirte Porcellanplatten, welche im durchfallenden Lichte in Folge der zweckmäßig abgestuften Dicke Licht und Schatten der Figuren mit einer sonst unerreichbaren Wärme und Weichheit im Uebergange der Töne zeigen. Eine große Aehnlichkeit mit den Lithophanien haben die unter dem Namen Email ombrant oder Email de Rubelles oder Lithoponien in der Porcellanfabrik von Tremblay zu Rubelles bei Melun (Depart. der Seine und Marne) angefertigten Porcellan- und Fayencegegenstände; in Bezug auf die Pressung zeigen sie aber das Entgegengesetzte der Lithophanien, weil bei dem Email ombrant die dunkelsten Stellen gerade am meisten vertieft, daher am dünnsten sein müssen, und das Bild nicht im durchgehenden, sondern im auffallenden Lichte betrachtet wird. Man wendet diese Verzierung auf Tafelservice und Kacheln an; diese Gegenstände erhalten durch Formen eingedrückte Vertiefungen, welche dann mit halbdurchsichtiger gefärbter Glasurmasse ausgefüllt werden, wobei die tiefsten Stellen dickere Schichten von Glasur aufnehmen und daher dunkler erscheinen als die erhabeneren Stellen, welche weniger mit Glasur bedeckt werden und dadurch heller bleiben. Die Oberfläche der Glasur ist glatt. Vorzugsweise wird blaue oder grün gefärbte, aber auch dunkelviolette, braune und schwärzlichgraue Glasur angewendet. Es liegt in der Natur der Sache, daß man auf diese Weise nur flache Stücke verzieren kann, von andern würde die Glasur beim Schmelzen herablaufen [1]).

[1]) Vergl. Salvétat, Leçons de Céramique, Tome II. p. 466; Londoner Ausstellungs-Bericht, Berlin 1853, Bd. III. p. 389.

§. 417.

Porcellanknöpfe.

Die Fabrikation der Porcellanknöpfe (Hemden- und Handschuhknöpfchen) stammt aus England und wurde von Prosser gegründet; später wurde sie nach Frankreich verpflanzt und hat sich dort durch die Bemühungen von Bapterosses (früher in Paris, gegenwärtig in Briare) zu einem umfangreichen Industriezweige entwickelt. Das Material dieser Knöpfe ist Feldspath, zuweilen mit etwas Knochenerde versetzt. Die Knöpfe aus reiner Feldspathmasse heißen Straßknöpfe, die mit Knochenerde versetzten Achatknöpfe. Der Feldspath wird vorher mit Schwefelsäure digerirt, um alles Eisen zu entfernen, alsdann fein gemahlen und geschlämmt, dann getrocknet und gepulvert und zuletzt mit einer klebenden Substanz, z. B. mit einer kleinen Menge eines trocknenden Oeles oder Milch oder einer Lösung von Casein in Boraxlösung auf das Innigste gemischt. Die scheinbar trockene Masse wird in Formen aus Metall gepreßt, wobei die pulverförmigen Theile der Masse Zusammenhang bekommen. Bapterosses wendet hierzu eine kräftige Schraubenpresse an, welche in einer Minute zwei- bis dreimal niedergeht und dabei jedesmal gegen fünfhundert Knöpfe formt. Dieselben reihen sich durch die Maschine selbst auf Papier, auf welchem sie getrocknet und später in den Brennofen geschoben werden. Letzterer ist auf ununterbrochenen Betrieb berechnet und es herrscht in demselben während der Dauer der Campagne eine gleichmäßige Weißglühhitze. Der Ofen ist ein stehender Flammenofen mit centraler ringförmiger Feuerung. Um dieselbe herum befinden sich 6 — 7 Abtheilungen, in welchen vertical übereinander Muffeln von feuerfestem Thone stehen. In jeder Muffel liegt eine genau abgeschliffene Thonplatte, welche darin bis zum Rothglühen erhitzt wird. Sobald die Platte diese Temperatur erreicht hat, legt ein Arbeiter ein mit Knöpfchen belegtes Papierblatt darauf, das Papier verbrennt augenblicklich und die Knöpfe liegen auf der rothglühenden Platte ebenso symmetrisch als vorher auf dem Papier. Die Platte kommt zurück in den Ofen, wo sie etwa 10 Minuten zum Brennen brauchen. Man holt die Platte wieder aus der Muffel, entfernt die Knöpfe durch Neigen und Abkehren, worauf sie von Neuem, da sie rothglühend geblieben ist, mit Knöpfen belegt wird. In einem Ofen mit 60 Muffeln können in einer Stunde 1,800,000 Knöpfchen gefertigt werden. Außer den weißen Knöpfen werden auch andere und in der Masse gefärbte dargestellt. So erhält man blaue Knöpfe in verschiedenen Nüancen mit Kobaltoxyd entweder für sich oder mit Zinkoxyd und Thonerde verdünnt, grüne mit Chromoxyd, graue mit Nickeloxyd, braune mit chromsaurem Eisenoxyd, schwarze mit Kupferoxyd u. s. w. Bedruckte Knöpfe werden erhalten, indem man ein Muster mit gravirten Stahlwalzen

auf einen endlosen Papierstreifen druckt und das Muster von dem Papier durch eine einfache Vorrichtung auf die eben geprägten Knöpfe überträgt. Das Einbrennen des Musters geschieht auf gleiche Weise wie das Brennen der Knöpfe selbst, nur braucht man dazu eine Kirschrothglühhitze.

Weiches oder Frittenporcellan.

§. 418.

Französisches Frittenporcellan.

Das weiche oder Frittenporcellan (porcelaine tendre, *soft porcelain*, *tender porcelain*) wird als französisches und englisches Frittenporcellan unterschieden.

Das französische oder eigentliche Frittenporcellan (porcelaine vitreuse) ist, wie bereits Seite 604 hervorgehoben, eine glasartige Masse (ein unvollständig geschmolzenes Alkali-Erde-Silicat), ohne Zusatz von Thon, mit bleihaltiger, dem Krystallglas ähnlicher Glasur. Es gehört demnach nur uneigentlich zu den Thonwaaren, die Aehnlichkeit mit dem Porcellan entspringt nur aus der unvollkommenen Schmelzung der durch Uebersetzung mit Kalk und Thonerde strengflüssig gemachten Masse.

Vor dem Bekanntwerden der Fabrikation des harten Porcellans durch Böttcher, stellte man das Frittenporcellan häufig dar, so unter andern und zuerst in Sèvres; gegenwärtig fabricirt man es nur noch in zwei Fabriken, nämlich zu Saint-Amand-les-Eaux bei Valenciennes und zu Tournay in Belgien. In neuester Zeit hat man sich indessen auch in Sèvres wieder mit der Fabrikation von Frittenporcellan beschäftigt.

Die Masse zu dem Frittenporcellan wird zusammengesetzt:

1) aus einer Fritte, um der Masse Kieselerde und Alkalien zu geben,
2) aus Mergel, um Thon beizufügen,
3) aus Kreide, als kalkigem Bestandtheil.

Die Verhältnisse dieser drei Gemengtheile sind im Allgemeinen:

Fritte	75 — 75	
Mergel	17 — 8	
Kreide	8 — 17	

Die normal zusammengesetzte Fritte enthält (a):

	a.		b.
Kieselerde	90		89,60
Kalk	3		3,00
Kali	5	und Natron	6,00
Magnesia	—		0,12
Natron	2		—
Thonerde u. Eisenoxyd	—		1,30

(b) ist die Analyse einer Fritte vom Jahre 1760. Im Jahre 1791 wurde die Fritte in Sèvres folgendermaßen zusammengesetzt:

Salpeter	22,0
Kochsalz	7,2
spanische Soda	3,6
römischer Alaun	3,6
gebrannter Gyps	3,6
Sand von Fontainebleau	60,0

Das innige Gemenge dieser Stoffe brachte man in einer fußhohen Schicht in den Fritteofen auf eine Sandunterlage und steigerte in dem Ofen die Hitze allmälig bis zum hellen Rothglühen. Die so bereitete Fritte erschien halb geschmolzen, schwammig und vollkommen weiß; sie wurde pulverisirt. Während des Frittens verflüchtigt sich ein Theil der Alkalien. Das Kochsalz hat den Zweck, den größten Theil des Eisenoxyds in Chlorid zu verwandeln, welches sich auf der Oberfläche der gefritteten Masse abscheidet und dort röthliche Stellen bildet, welche sorgfältig ausgelesen werden. Rationeller verfährt man, wenn man die Fritte zusammensetzt aus:

gestoßener Porcellanmasse	20
Sand von Fontainebleau	72
trocknem kohlens. Natron	4
trocknem kohlens. Kali	4

Das Frittenpulver wurde mit Kreide und Kalkmergel gemischt, als dünner Brei fein gemahlen, als Brei einige Monate lang aufbewahrt, getrocknet, von Neuem gepulvert und durchgebeutelt. Der an und für sich kurzen Masse ertheilte man einen gewissen Grad von Plasticität durch Zusatz von Seifen- oder Leimwasser oder Gummischleim [1]), welches aber keineswegs genügte, um die Geschirre auf der Scheibe drehen zu können; man sah sich deshalb gezwungen, die Stücke in Gypsformen, welche aus zwei Hälften bestehen, zu modelliren und zu pressen. In der Regel formte man sie doppelt so dick, als sie eigentlich werden sollten, trocknete sie und drehte sie im trocknen Zustande auf der Scheibe ab. Das Frittenporcellan wurde in Kapseln gar gebrannt, ehe man es mit Glasur versah; da es während des Brennens sich leicht verzog, so mußte es auf allen Seiten gestützt werden; man brannte es deshalb auf Formen von feuerfestem Thon, die genau die Gestalt der Geschirre hatten. Es wurde schon in dem Verglühofen des gewöhnlichen Porcellanofens gar gebrannt.

Die Glasur des Frittenporcellans, ein zu diesem Behufe eigens bereitetes Krystallglas, wurde in Sèvres zusammengesetzt aus:

[1]) Die zum Versetzen der Porcellanmasse angewendete Mischung von grüner Seife mit Pergamentleim führt den Namen Chimie und die damit versetzte Masse Pâte chimisée.

Sand von Fontainebleau	28,5
Kiesel von Bougival	9,6
Potasche	12,8
Soda	10,6
Bleiglätte	38,5

Die fein gemahlene Glasur wird mit Wasser und Essig oder Weingeist angemacht und damit auf gewöhnliche Weise glasirt, nur mit dem Unterschiede, daß, da das verglühte weiche Porcellan nicht porös genug ist, um die Flüssigkeit einzusaugen, die Methode des Begießens (p. 636) angewendet werden muß. Erscheint die erste Glasurdecke nach dem Einbrennen nicht gleichförmig, so giebt man noch einen zweiten Ueberzug und bringt das Geschirr zum dritten Mal in den Ofen.

Die in der Fabrik von St. Amand bei Tournay verarbeitete Masse ist weit thonhaltiger als die von Sèvres und an und für sich schon hinreichend plastisch, so daß alle oben erwähnten Uebelstände (trocknes Drehen und Verziehen im Feuer) umgangen oder vermindert werden. Die in dieser Fabrik aufgetragene Glasur besteht aus:

Quarzsand	16
Borax	4
Mennige	28
Salpeter	1
Kobaltoxyd	Spuren

Das Frittenporcellan ist leicht an dem Bleigehalt der Glasur zu erkennen. Eine Auflösung einer Schwefelleber einige Zeit in einem Gefäße aus Frittenporcellan aufbewahrt, schwärzt es oberflächlich.

Analysen von Frittenporcellanmasse.

A. Ungebrannte Masse.

	Sèvres	Saint-Amand	Tournay
Verlust in Feuer	10,40	9,00	9,00
Kieselerde	69,17	67,00	66,50
Thonerde	1,00	2,57	2,57
Eisenoxyd	0,70	0,96	0,96
Kalk	12,71	16,00	16,50
Magnesia	0,64	Spuren	Spuren
Alkalien	5,37	6,30	6,25

B. Gebrannte Masse.

	Sèvres	Saint-Amand	Tournay
Kieselerde	76,00	77,30	76,45
Thonerde	7,10	7,10	7,35
Eisenoxyd	—	—	—
Kalk	10,11	10,11	11,20
Magnesia	Spuren	Spuren	Spuren
Alkalien	5,00	5,00	5,00



Die normale Zusammensetzung der neuern Frittenporcellanmasse zu Sèvres ist folgende:

Kieselerde	76,00
Thonerde	2,00
Eisenoxyd	0,75
Kalk	16,00
Alkalien	5,25
	100,00

§. 419.

Englisches Frittenporcellan.

Das englische Porcellan (*Iron stone china*, porcelaine tendre anglaise, faience fine dure, lithocérame), besteht in der Masse aus plastischem Thon, aus Porcellanerde von Cornwallis (sogenannter *China clay*, welcher durch Auswaschen des zersetzten Granits als feiner Bodensatz erhalten wird, der 4—5 Monate der Luft ausgesetzt bleibt), Cornish stone (durch Verwitterung von Pegmatit entstanden), Feuerstein und Knochenerde. Die Glasur besteht aus Cornish stone, Kreide, Feuerstein, Borax und Bleioxyd. Da die Glasur leichter schmelzbar ist als die Masse, so muß letztere im ersten, stärkeren Feuer größtentheils gargebrannt werden, ehe im zweiten kürzeren Feuer die Glasur aufgebrannt wird; hierin liegt ein wesentlicher Unterschied zwischen hartem und englischem Porcellan. Beim harten Porcellan ist der Grad der Schmelzbarkeit der Masse und der Glasur ziemlich derselbe, namentlich stimmt in dieser Beziehung der Fluß der Masse mit der Glasur überein, während beim englischen und überhaupt beim Frittenporcellan eine Verschiedenheit des Flusses der Masse von dem der Glasur charakteristisch ist. Daraus folgt, daß das englische Porcellan weit weniger haltbar sei und leichter rissig werden muß, als das harte; auf der andern Seite ist die Masse des englischen Porcellans plastischer, bedarf zum Garbrennen wegen der überwiegenden leichtflüssigen Bestandtheile eines geringen Feuers und ist deshalb dem Verziehen beim Brennen weniger ausgesetzt. Auf dieser letzteren Eigenschaft beruht namentlich der Vorzug, daß die englischen Porcellane ohne Schwierigkeit mit geringer Scherbenstärke hergestellt werden können, während andererseits dieselben vermöge ihrer leichtflüssigen bleihaltigen Glasur die Anwendung der schönsten Farbennüancen zu Verzierungen gestatten.

Ursprünglich setzte man die Masse folgendermaßen zusammen:

China clay	11	41
plastischer Thon	19	10
Kieselsand	21	6
Knochenerde	49	43
	100	100

Später vergrößerte man die Menge des China clay und ließ den plastischen Thon weg. So erhält man z. B. eine schöne Porcellanmasse aus:

China clay	30
Cornish stone	25
Feuerstein	5
Knochenerde	40

Will man der Masse Alkalien zugeben und widersetzt sich die Schmelzbarkeit der Masse der Anwendung von Feldspath als alkalihaltiger Substanz, so stellt man zuerst Fritten dar, welche man dann mit den übrigen Bestandtheilen der Porcellanmasse mengt. So kann man z. B. fritten:

Kieselsand	33
phosphorsauren Kalk	65
Potasche	2
	100

Auf 100 Th. dieser Fritte nimmt man 21—22 Th. Kaolin. Die Fritten haben übrigens eine sehr verschiedene Zusammensetzung; einige derselben enthalten Borax und Zinnoxyd, z. B. es wird eine Fritte angefertigt, bestehend aus:

Cornish stone	40
Feuerstein	28
krystallisirter Soda	20
Borax	7
Zinnoxyd	5

Die Masse selbst besteht aus:

China clay	33
plastischem Thon	45
Cornish stone	7
Feuerstein	3
Knochenerde	32
Fritte	7

Die Knochenerde der englischen Porcellanfabriken wird durch Glühen von (amerikanischen und irischen) Knochen erhalten. Man zieht die Rindsknochen vor; von den Pferde- und Schweineknochen giebt man an, daß sie der Masse eine Färbung ertheilen.

Das Brennen geschieht in eigenen Etageöfen mittelst Steinkohlen. Die Geschirre stehen in Kapseln, von kleineren Gegenständen kommen oft deren viel hart aneinander in eine einzige Kapsel, was nicht nachtheilig sein kann, da sie, aus Mangel an Glasur, nicht aneinanderschmelzen können, doch muß man zur Verhütung des Verziehens häufig Stützen und Spannringe anbringen und größere Stücke über die Form stürzen.

Die Glasur ist stets bleihaltig, wie folgendes Beispiel zeigt:

China clay	20
Quarzsand	17
Borax	19
Mennige	23
Flintglas	11,5
krystallisirte Soda	6,5
Zinnoxyd	2,5
Kobaltoxyd	1

Das Glasiren wird durch Eintauchen bewerkstelligt. In neuerer Zeit spielt die Borsäure als Mittel zum Glasiren des englischen Porcellans eine große Rolle. Das Einbrennen der Glasur dauert in der Regel 17—20 Stunden, während der erste Brand 50 Stunden fordert.

Cowper und Crichton fanden bei der Analyse von englischem Porcellan aus verschiedenen Fabriken von Staffordshire:

	Cowper.	Cowper.	Crichton.
Kieselerde	39,88	40,60	39,685
Thonerde	21,48	24,15	24,630
Kalk	10,06	14,22	14,176
Eisenoxydul } phosphorsauren Kalk }	26,44	15,32	15,386
Magnesia	—	0,43	0,311
Kali und Natron	2,14	5,28	5,792

§. 420.

Parian und Carrara.

Das parische Porcellan oder Parian (dieser Name ist abgeleitet von der durch ihren Marmor berühmten Insel Paros) ist unglasirtes Statuenporcellan von einer dem englischen Porcellan ähnlichen, aber strengflüssigeren Masse, weniger Fluß und mehr Kieselerde enthaltend. Die Farbe der Masse zeigt einen etwas milden gelblichen Ton; die Oberfläche ist wachsartig und fettähnlich schimmernd. Die aus dieser Masse dargestellten Statuen und Statuetten gewinnen dadurch ein angenehmes wärmeres Ansehen, als die aus ächtem weißen Porcellan gefertigten, und gleichen in gewisser Hinsicht solchen aus parischem Marmor. Das Parian wurde zuerst von Copeland im Jahre 1848 dargestellt, obgleich die Idee, parischen Marmor durch Porcellanmasse nachzuahmen, nicht neu ist, Kühn in Meißen und auch die Nymphenburger Fabrik haben längst Medaillen und Statuetten geliefert, welche mit dem Statuenmarmor große Aehnlichkeit haben, obgleich letztere ihrer Zusammensetzung nach sich dem harten Porcellan anschließen.

Die Zusammensetzung des Parian ist eine sehr verschiedene; manche Probe enthält phosphorsauren Kalk, andere wieder Baryt, noch andere endlich nur Kaolin oder Thon und Feldspath. Salvétat erhielt im Jahre

1854 bei der Analyse einer Probe von ungebranntem Parian aus der Fabrik von Copeland [1]):

Verlust im Feuer	6,40
Kieselerde	58,51
Thonerde	21,00
Eisenoxyd	1,00
Kalk	0,14
Magnesia	0,05
Kali	11,40
Natron	5,08
	103,58

Eine gute Parianmasse erhielt man in Sèvres aus folgendem Gemenge:

Feldspath aus Bayonne	100
Geschlämmte Porcellanerde	40
Thon von Dreur	10

Noch mehr nähert sich die Masse dem englischen Parian, wenn man zuerst eine Fritte aus 80 Th. krystallisirtem Feldspath und 20 Th. trocknem kohlensauren Kali darstellt, 70 Th. dieser Fritte mit 15 Th. Kaolin und 15 Th. Thon von Dreur mengt und die daraus dargestellte Masse in einem Fayenceofen brennt.

Der Carrara (eine Benennung nach dem durch seinen Marmor berühmten Carrara in Toskana) steht zwischen Parian und Steinzeug in der Mitte und ist weniger durchscheinend als Parian und von etwas weißerer Farbe.

Das Steinzeug oder Steingut.

§. 421.

Das Steinzeug oder Steingut [2]) (grès-cérames, *stone ware*) schließt sich unmittelbar an das Porcellan an, insofern seine Masse dicht,

[1]) Nach einer in dem Lond. Ausstellungs-Bericht (Bd. III. p. 366) angeführten Analyse enthält das (gebrannte?) Parianporcellan:

Kieselerde	63,74
Thonerde	29,71
Kalk	1,41
Natron	4,39
Magnesia	0,41
	99,66

[2]) In der Regel unterscheidet man zwischen Steinzeug und Steingut und versteht unter letzterem die Fayence (poröse Masse); wir haben es vorgezogen, Steinzeug und Steingut als gleichbedeutend zu betrachten.

klingend, feinkörnig, gleichartig, nicht an der Zunge hängend ist. Die Masse ist halb verglast, aber nicht aufgelöst wie bei dem Porcellan und nur an den Kanten oder kaum durchscheinend. Das feine weiße Steinzeug unterscheidet sich nur durch Abwesenheit der durchscheinenden Eigenschaft äußerlich von dem Porcellan. Man unterscheidet das Steinzeug

1) als porcellanartig glasirtes,
2) als weißes oder gefärbtes unglasirtes,
3) als gemeines Steinzeug, mit Kochsalz glasirt.

Das feine weiße Steinzeug (porcellanartig glasirtes Steinzeug, grès-cérames fins, *white stone ware*, *white flint ware*, *Queen's ware*, *ironstone or stone china glazed*), ein besonders in England hergestelltes Geschirr, besteht in der Masse aus plastischem, sich weiß brennendem, weniger feuerbeständigem Thon mit Zusatz von Kaolin und Feuerstein und einem feldspathartigen Mineral (in der Regel Cornish stone) als Flußmittel. Die Glasur enthält Bleioxyd und Borax und ist durchsichtig. Das Flußmittel ist in dem Steinzeug stets in größerer Menge vorhanden als in dem Porcellan und macht gewöhnlich mehr als die Hälfte des Gewichtes der Masse aus. Daraus folgt, daß das Steinzeug im Porcellanofenfeuer zusammenschmilzt und nur bei weit niedrigerer Temperatur gebrannt werden kann. Da die Masse zum Theil aus plastischem Thone besteht, so ist sie weit bildsamer als die Porcellanmasse. Demnach ist das Steinzeug als ein Ersatzmittel für das Porcellan zu betrachten, dessen größere Wohlfeilheit in der Leichtigkeit beruht, mit welcher es geformt und gebrannt werden kann, während es mit dem Porcellan die Eigenschaft der Undurchdringlichkeit für Flüssigkeiten theilt.

Die Materialien werden sorgfältig gemahlen und geschlämmt, ebenso wie das Porcellan geformt und gebrannt. Der viel größeren Leichtflüssigkeit wegen läßt sich eine harte und bloße Erdalkaliglasur auf das Steinzeug nicht anwenden; ebenso wie bei dem Frittenporcellan ist auch hier eine bleihaltige Glasur nothwendig. Die Glasur wird nach der Methode des Eintauchens aufgetragen. Hierzu wendet man folgende Zusammensetzungen an:

I.		II.	
Krystallglas	51	Feldspath	35
Quarzsand	7	Quarzsand	25
Feldspath	17	Mennige	20
Schwerspath	25	Potasche	5
	100	Borax	15
			100

Häufig wird auch die Glasur nicht durch Eintauchen aufgetragen, sondern, wie bereits Seite 637 erwähnt, beim Brande selbst erzeugt, indem

man die innere Fläche der Kapseln, in denen die Steingutwaaren gebrannt werden, mit einem Gemenge aus

Kochsalz	67
Potasche	28
Bleiglätte	5

stark glasirt. Während des Brennens verflüchtigt sich Chlorblei-Chloralkalimetall, welches von der Kieselerde der glühenden Geschirrmasse aufgenommen wird und sich damit zu einer äußerst dünnen Schicht von kieselsaurem Bleioxyd-Alkali verbindet. Diese Operation heißt *the smearing;* die außerordentliche Dünne des so erzeugten Ueberzuges gewährt den Vortheil, daß bei Gegenständen mit Formverzierung, erhabenen Arbeiten u. s. w. die Feinheit und Richtigkeit der Zeichnung nicht beeinträchtigt wird, wie es bei jeder dickeren Glasurschicht unvermeidlich der Fall ist. Das *Smearing* läßt sich deshalb als eine Art Politur betrachten.

§. 422.

Das weiße oder gefärbte unglasirte Steinzeug (*stone body unglazed*) oder Wedgwood besteht in der Masse aus plastischem, weniger feuerbeständigem Thone, Kaolin, Feuerstein und Cornish stone, letzterer bis zur Hälfte des Ganzen, ist weit leichtflüssiger als Porcellan und erfordert daher einen geringern Hitzegrad zum Brennen. Das farbige Steinzeug ist größtentheils von derselben Grundmasse als das weiße feine Steinzeug, wird aber entweder in der ganzen Masse, oder nur oberflächlich durch eine Belegung mit einer Schicht von sogenannten Angußfarben gefärbt. Man wendet das Angießen besonders bei den blauen und grünen Massen an, deren Preise bedeutend gesteigert werden würden, wenn man die ganze Masse färben wollte. Sehr häufig bringt man Verzierungen durch aufgelegte Reliefs von anders gefärbter Thonmasse an. Die gefärbten Wedgwoodwaaren sind unter dem Namen Aegyptian, Bamboo, Basaltgut, Biscuitgut, Jaspisgut u. s. w. bekannt. Das Aegyptian ist schwarzes Wedgwood (die Masse des in Berlin fabricirten Chromolith steht dem Aegyptian sehr nahe), das Bamboo ist rohr- oder strohfarbig, das Basaltgut ist den aus Basalt geschnittenen Gefäßen sehr ähnlich und nimmt eine hohe Politur an, das Biscuitgut ist farblos, zeichnet sich durch große Härte aus und wird zu Mörsern, Schalen, Röhren, Trichtern u. s. w. verarbeitet, das Jaspisgut (*Jasper*) ist gleichfalls weiß; durch Metalloxyde gefärbt, eignet es sich besonders zu Cameen, zu Basreliefs. Das braune Wedgwood enthält statt des Flußmittels $1/3$ calcinirten Ocker und etwa 8 Proc. Braunstein.

Nach Saint-Amans besteht die Wedgwoodmasse, welche durch Metalloxyde gefärbt wird, aus:

	Weiche Masse	Harte Masse
Quarz	13	17
Feldspath	13	30
Thon aus Devonshire	26	13
schwefelsaurem Baryt	47	10
„ Strontian	10	—
„ Kalk	6	23
Kaolin aus Cornwallis	—	13

Im Allgemeinen eignet sich die Steinzeugmasse weit besser als das Porcellan zur Herstellung von Gegenständen der feineren Plastik, indem sie sich den Modellen leichter anschmiegt und wegen des geringen Erweichens beim Brennen weniger leicht Gelegenheit zu Formveränderungen giebt. Die sogenannten Chausséestaubwaaren aus der March'schen Fabrik zu Charlottenburg bei Berlin werden in der That aus einer mit Chausséestaub versetzten Masse hergestellt; dieser Staub besteht wesentlich aus einem sehr feldspathreichen Granit. Indem man denselben benutzt, erspart man zum größten Theile die Kosten für die feine Zertheilung.

§. 423.

Gemeines Steinzeug.

Das gemeine Steinzeug (grès, *stone ware*) gehört ebenfalls noch zu den Thongeschirren mit verglaster Masse, deren halbgeflossener Zustand jedoch nicht durch einen Flußzusatz hervorgebracht, sondern nur durch eine stärkere Einwirkung des Feuers auf die nicht vollständig feuerbeständige Thonmasse bewirkt wird. Die Zusammensetzung der Masse ist weit einfacher als bei dem feinen Steinzeug und Porcellan und besteht hauptsächlich aus plastischem Thone, zum Theil mit einem Gemengtheile, der sich im Feuer wenig oder nicht zusammenzieht und die Schwindung des Thones vermindert, z. B. feinem Sand oder gemahlenen Scherben von gebranntem Steinzeug. Geschirre aus Steinzeug vertragen plötzlichen Temperaturwechsel sehr schlecht und eignen sich deshalb nicht als Kochgeschirre, dagegen sind sie vortrefflich, wenn es sich um besondere Reinhaltung und eine gewisse chemische Beständigkeit der Masse oder um eine beträchtliche Stärke handelt. Daher ihre Anwendung zu Mineralwasserkrügen, Säureflaschen, Gefäßen zu chemischem und pharmaceutischem Gebrauche, Milchnäpfen, Wassereimern, Gefäßen zum Einmachen der Früchte in Essig und Salz, zum Aufbewahren von Schmalz u. s. w. Die Farbe des gemeinen Steinzeuges ist meistens grau.

Die unumgänglich nöthige Wohlfeilheit der Geschirre aus gemeinem Steinzeug gestattet nicht, den Thon vor seiner Verwendung zu mahlen und

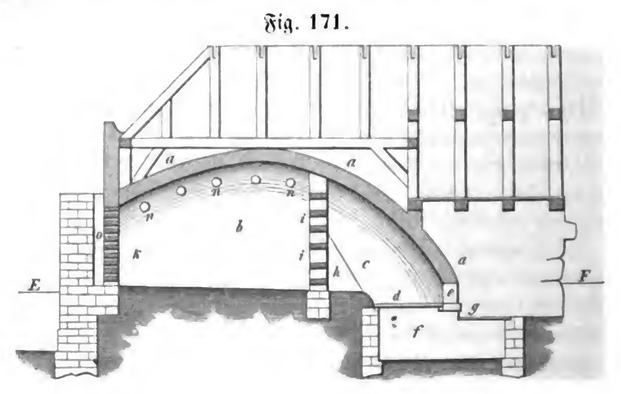
zu schlämmen. Um aber ohne jene vorbereitenden Operationen die erforderliche Gleichförmigkeit der Masse hervorzubringen, werden aus dem Thon die gröberen Beimengungen mechanisch mit der Hand ausgeschieden und das Material mit den Füßen kräftig durchknetet, oder noch vortheilhafter mit der Klinge zerschnitten. Man schneidet zu diesem Behufe von den Thonhaufen mit einem halbmondförmig gekrümmten Messer, dem Thonschneidemesser, dünne Späne senkrecht ab, welche nun nochmals in Haufen geschlagen, mit den Füßen durchgetreten oder in einem Thonschneider bearbeitet und so zur Verarbeitung fertig gemacht werden. Eine weit größere Gleichförmigkeit der Masse erreicht man, wenn man den Thon vorher trocknet, dann mit einer Walze zu Pulver zerdrückt, siebt und das Pulver mittelst einer Knetmühle zu einem plastischen Teige formt.

Die so vorbereitete Thonmasse wird dann auf der Töpferscheibe aufgedreht. Schnäbel und Henkel werden meist aus freier Hand geformt und angesetzt. Gefäße mit dünnen Wänden werden erst dick ausgeformt, dann an der Luft getrocknet und hierauf erst fein ausgedreht.

Bekanntlich werden die Oefen, deren man sich zum Brennen der Thonwaaren bedient, eingetheilt in stehende und liegende. Erstere benutzt man zum Brennen des Porcellans (vergl. Bd. II. p. 640), des feinen Steinzeuges und der Fayence; damit in ihnen das Brennmaterial so viel als möglich zur Realisation gelange, müssen sie eine gewisse Höhe haben, in dessen Folge die Geschirre beim Einsetzen hohe Säulen bilden, zu deren Aufbau Kapseln oder Casetten unerläßlich sind. Für gemeines Steinzeug und für gewöhnliche Töpferwaare wären derartige Hülfsmittel zu kostspielig, weshalb man auch zum Brennen solcher Geschirre nicht stehende, sondern liegende Brennöfen anwendet, in welchen die Richtung des Zuges nicht vertical, sondern mehr oder weniger horizontal ist. Das gemeine Steinzeug wird unmittelbar der Einwirkung des Feuers ausgesetzt. Die Oefen sind in der Regel roh ausgeführt, zu den besseren Constructionen gehören die von Duingen und Brünninghausen im Königreich Hannover. Fig. 171 zeigt den verticalen Durchschnitt eines solchen Ofens nach der Linie A B in Fig. 172. Fig. 173 ist ein Durchschnitt nach der Linie C D und zwar von der Seite B gesehen, so daß man im Hintergrunde des Gewölbes die gitterförmige Hinterwand erblickt. Fig. 174 ist ein Durchschnitt ebenfalls nach der Linie C D, dagegen von der Seite A betrachtet. Fig. 172 ist ein Grundriß nach der Linie E F in Fig. 171. a a ist das aus Thon gearbeitete Ofengewölbe, b die Geschirrkammer, c die Feuerkammer, d der Rost, e das Heizloch, f der Aschenfall, g eine Oeffnung, welche zum Eintreten der Luft dient, i i eine durch den Ofen gehende gitterförmige Mauer (der Ständer), welche

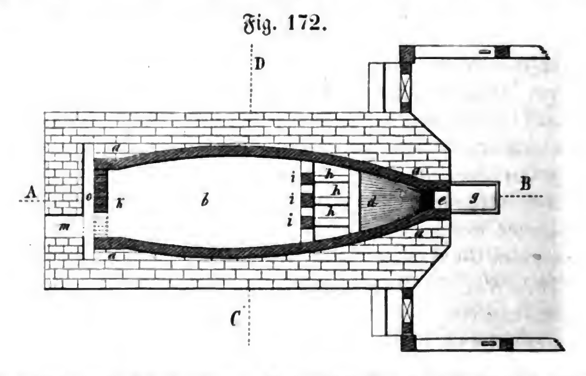
die Flamme gleichmäßig vertheilen soll, ehe sie aus der Feuerkammer in die Geschirrkammer tritt; k ist die durchbrochene Rückwand des Ofens, durch welche die Flamme in den Schornstein o zieht. Es wird mit Steinkohlen gefeuert.

Fig. 171.



Eine andere Form des Ofens, wie sie z. B. zu Beauvoisis in Frankreich und im Herzogthum Nassau zum Brennen der Mineralwasserkrüge üblich ist, zeigt der verticale Durchschnitt (Fig. 175). Der Ofen wird an einen

Fig. 172.



sanft aufsteigenden Hügel gebaut. Am tiefsten Punkte befinden sich drei aus Backsteinen aufgeführte und überwölbte Feuerungen A, hinter welchen das zu brennende Geschirr übereinander aufgesetzt wird. In der Mitte des Brennraumes befindet sich eine gemauerte und durchbrochene Scheidewand C (das

Fenster), welche die Feuergase gleichmäßig in die zweite Abtheilung des Brennraumes vertheilen, aber auch den allzu großen Druck der in der obern

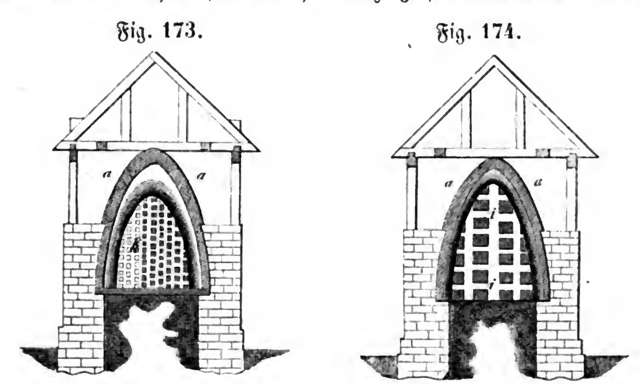
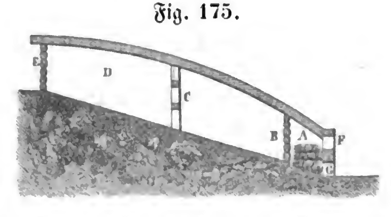


Fig. 173. Fig. 174.

Hälfte stehenden Geschirre aufhalten soll. Das Gewölbe, sowie die beiden Wände B und E sind aus zerbrochenem Steinzeuggeschirr, das durch Mörtel verbunden ist, aufgeführt. Ein Schornstein ist nicht vorhanden; die Ver-

Fig. 175.



brennungsgase gehen direct durch die durchbrochene Mauer E in die Atmosphäre.

Der Brand dauert in der Regel 8 Tage und die Hitze erreicht die Höhe von 100—120° W.

§. 424.

Die hohe Temperatur, bei welcher das gemeine Steinzeug gebrannt wird, und die Art der Zusammensetzung der Masse bewirkt schon an und für sich eine Verglasung, weshalb eine Glasur gerade nicht nothwendig ist. Dort, wo sie angebracht wird, dient sie mehr zur Hebung des Ansehens als der Brauchbarkeit. Am häufigsten ist die Glasur ein bloßer Anflug oder

Lüster mit Hülfe von Kochsalz erzeugt; eine eigentliche Glasur findet bei dem gemeinen Steinzeug nur selten Anwendung. Der billige Preis dieser Waaren macht die Anwendung aller kostspieligen Materialien von vornherein unmöglich; da es ferner hierbei nicht auf Farblosigkeit ankommt, so wählt man zur Glasur natürliche und künstliche mineralische Massen, die billig zu haben sind und die Eigenschaft besitzen, bei der erforderlichen Temperatur eine glasartige Masse zu bilden. Hierher gehören gewisse vulkanische Gesteine, Eisenschlacken u. s. w. Nach Berthier besteht die Glasurmischung, welche man auf das Steinzeug von Saint-Amand und Saint-Sauveur (Nièvre) aufträgt, aus einer Eisenhüttenschlacke von folgender Zusammensetzung:

Kieselerde	55,8
Thonerde	7,0
Eisenoxyd	12,4
Manganoxyd	3,0
Kalk	20,8
Magnesia	1,0
	100,0

Die Glasur der bunzlauer und merseburger Geschirre ist ein Gemenge von gepulverter Hohofenschlacke mit gepulverter Frischschlacke.

Die gewöhnliche Glasur auf gemeinem Steinzeug ist die Kochsalzglasur (im Jahre 1690 durch Eller oder Ehlers, einen deutschen Töpfer, der sich in England aufhielt, entdeckt). Früher befolgte man die Methode, daß man entweder die Geräthe vor dem Brennen mit Kochsalz bestreute, oder sie mit einer Kochsalzlösung überstrich, oder endlich Salz in den Thon vor seiner Verarbeitung knetete. Gegenwärtig führt man das Glasiren dadurch aus, daß man während des Brennens Kochsalz in den Brennofen wirft. Das Glasiren wird erst gegen das Ende des Brandes vorgenommen, nachdem die Temperatur im Ofen ihr Maximum erreicht hat, das zur Verflüchtigung des Kochsalzes nothwendig ist. In dem liegenden Ofen sind eine Anzahl von Oeffnungen in dem Gewölbe angebracht, durch welche die Arbeiter das Kochsalz einwerfen. Nach dem Einbringen des Kochsalzes verschließt man die Oeffnungen einige Zeit lang, worauf die zweite Hälfte Kochsalz eingebracht wird. Wie bereits Bd. II. p. 192 und 636 angegeben, zersetzt die Kieselerde das Kochsalz bei Gegenwart von Wasserdämpfen in Salzsäure und Natron, mit welchem sie sich verbindet. Die auf der Oberfläche der Steinzeuggeschirre entstehende Glasur besteht demnach aus kieselsaurem Thonerde-Natron. Nach Leykauf's Beobachtungen zersetzen Thone von mehr als 50 Proc. Kieselerde das Kochsalz um so besser, je mehr Kieselerde sie enthalten.

Ein Ofen von mittlerer Größe verlangt etwa 80 — 100 Pfd. Kochsalz; die Töpfer ziehen die unreinen Sorten desselben dem reinen Salze vor. Die

so erhaltene Glasur ist fast farblos und die Geschirre zeigen dann die Farbe ihrer Masse. Die auf gewissen Steinzeugsorten wahrnehmbare ungleiche Farbe, die auf der einen Seite dunkel und fast kastanienbraun ist, während sie auf der entgegengesetzten in ein blasses Graubraun übergeht, wird dadurch hervorgebracht, daß man sofort nach dem Eintragen des Kochsalzes Birkenrinde in das Feuer wirft, welche rußige Verbrennungsgase entwickelt.

Salvétat analysirte 1847 folgende Sorten Steinzeug, wobei die Proben jedesmal nach dem Pulvern mit Wasser ausgezogen wurden, um etwa anhängendes Glasursalz zu entfernen: 1) Steinzeug von Vaurhall bei London, feine weißliche Masse, gut aufgedreht, mit poröser äußerer Oberfläche; Kochsalzglasur; 2) von Helsingborg, grobe grauliche Masse, schlecht aufgedreht; Salzglasur; 3) von Frechen, dunkelbraune Masse, gut aufgedreht; erdige Glasur; 4) von Ziegler in Voisinlieu, gut gearbeitete weißliche Masse; Salzglasur; 5) von St. Amand, gewöhnliche Masse; Erdglasur; 6) von Saveignies, hellbraune Masse, grob, sehr klingend; 7) chinesisches Steinzeug, sehr feine Masse, gut bearbeitet, rothbraun; 8) von Japan, dem vorigen ähnlich; 9) von Baltimore, sehr feine, weißliche Masse; 10) Wedgwoodgeschirr, feine gelbliche Masse, sehr klingend und gut aufgedreht.

Glasirtes Steinzeug	Kieselerde	Thonerde	Eisenoxyd	Kalk	Magnesia	Alkalien
1. Vaurhall	74,00	22,04	2,00	0,60	0,71	1,06
2. Helsingberg	74,60	19,00	4,23	0,62	Spur	1,30
3. Frechen	64,01	24,50	8,50	0,56	0,92	1,42
4. Voisinlieu	74,30	19,30	3,90	0,30	0,80	0,50
5. Saint-Amand	75,00	22,10	1,00	0,23	Spur	0,84

Nicht glasirtes Steinzeug	Kieselerde	Thonerde	Eisenoxyd	Kalk	Magnesia	Alkalien
6. Saveignies	65,80	27,64	4,23	1,12	0,64	0,24
7. China	62,00	22,00	14,00	0,30	Spur	1,60
8. Japan	62,04	20,30	15,38	1,08	Spur	Spur
9. Baltimore	67,04	29,00	2,00	0,60	Spur	0,60
10. Wedgwood	66,49	26,00	6,12	1,04	0,13	0,20

Salvétat zieht aus vorstehenden Analysen folgende Schlüsse:

1) Die Steinzeugsorten können im Allgemeinen, in Bezug auf ihren Kieselerdegehalt, in zwei Gruppen getheilt werden; sie enthalten eine zwischen 75 und 62 Proc. variirende Menge Kieselerde;

2) Die nicht glasirten Steinzeuge enthalten im Allgemeinen weniger Kieselerde als die glasirten;

3) Die Glasur mit Kochsalz scheint überschüssige Kieselerde zu verlangen (was mit der oben erwähnten Beobachtung von Leykauf übereinstimmt); die übrigen Glasuren können ohne Unterschied auf jede Masse gebraucht werden, ohne Rücksicht auf ihren Kieselerdegehalt;

4) Die Glasur des Steinzeugs vermehrt kaum das in der Masse enthaltene Alkali; die Alkalien rühren in den nicht glasirten Sorten von den Thonen her, die alle davon in veränderlicher Menge enthalten.

§. 425.

Lackirte Thonwaaren.

(Terralith und Siderolith.)

Unter dem gleichbedeutenden Namen Terralith und Siderolith werden im nördlichen Böhmen und zu Wallerfangen bei Mainz Thonwaaren verfertigt, welche zwischen Steinzeug, Steingut und gewöhnlicher Töpferwaare in der Mitte stehen, aber mit keiner Glasur, sondern mit einem starken, einfach gefärbten oder bronzirten Firnißüberzug versehen sind. Solche Geschirre können, da die Farbe der Masse durch die Lackirung versteckt wird, aus gefärbten Thonen hergestellt werden, welche man genau so wie die Masse in den Steingutfabriken behandelt. In Böhmen bildet der ziemlich weiße, sehr plastische Thon von Preschkau bei Bilin das Rohmaterial für diese Industrie. Vorzugsweise werden Leuchter, Becher, Krüge, Blumenvasen, Blumenampeln, Körbe, Schreibzeuge, Butterdosen, Fruchtkörbe, Basreliefbilder und verschiedene Nippsachen aus dieser Thonmasse geformt, getrocknet und in Kapseln in gewöhnlichen Brennöfen scharf gebrannt. Von der Verfertigung der Masse an bis zum Trocknen des Geschirres wendet man große Sorgfalt an, um an der Waare, auf welche viel Arbeit und Kunst verwendet wurde, möglichst wenig zu verlieren. Farben und Bronze werden mit Bernsteinfirniß angerührt und mit Terpentin- oder Leinöl verdünnt mit Pinseln auf die Waare aufgetragen und letztere nun in Muffeln einem schwachen Feuer ausgesetzt, welches eben nur die Verdunstung der den Farben und dem Lack zugesetzten ätherischen Oele bezweckt, daher die Terralithwaaren mit getrocknetem Firnißüberzuge aus dem Ofen kommen. Obgleich diese Sorte Thonwaaren erst seit einem Jahrzehnt im Handel vorkommt, hat sie sich doch schon einen bedeutenden Markt verschafft, weil sie, wie Knapp in seinem Berichte über die Thonwaaren der Münchner Industrieausstellung des Jahres 1854 sagt, mit einem Reichthum an gut gewählten Mustern und gut ausgeführten Formen und einer nicht viel geringeren Auswahl von Farben

und Verzierungen der Oberfläche den Vortheil sehr billiger Preise verbinden. Insoweit läßt sich die lackirte Thonwaare nur als ein Fortschritt betrachten, vorausgesetzt, daß sie ihre natürliche Sphäre nicht überschreitet. Allein diese Thonwaare hat wenig von dem, was Haltbarkeit und Dauer giebt; abnutzende Reibung, trockene Wärme verträgt der Firniß an sich nicht; beim Gebrauch warmer Speisen und Flüssigkeiten finden diese sehr bald einen Weg durch den Firniß in den porösen Scherben, der Wasser aufnimmt und den Firniß losläßt. Es läßt sich daher die Anwendung des Terraliths auf Thee- und anderes Service immer nur als eine Unzweckmäßigkeit ansehen. Das eigentliche Fach für Terralith sind Schaustücke, nicht Geschirre des Gebrauches, namentlich nicht des Gebrauches mit Messer und Gabel.

Außer der Production von Terralith zu Wallerfangen bei Mainz, dann zu Außig, Prag, Pilsen, Teplitz, zu Eisgrub unter der Enns, standen 1856 in Böhmen folgende Terralithfabriken in Thätigkeit und producirten die beigesetzte Menge Waare: Teschen 1600, Tetschen 800, Außig 1400, Hohenstein 1000. Im Ganzen belief sich die Production an Terralithwaaren im Jahre 1856 auf 5200 Ctr.

Die Fayence.

§. 426.

Die **Fayence** hat ihren Namen von der Stadt Faënza im Kirchenstaate, wo derartige Gefäße vorzugsweise gefertigt wurden. Im 9. Jahrhundert verfertigten die Araber in Spanien schon Fayence, von dort kam sie nach Majorka, woher auch der Name **Majolika** für Fayence stammen soll. Die Masse der zu der Fayence zu rechnenden **porösen** Thonwaaren ist erdig, an der Zunge hängend, undurchsichtig, von mehr oder weniger lockerem Gefüge und wenig oder nicht klingend. Sie besteht wesentlich aus plastischem Thone oder einem Gemenge von diesem mit gemeinem Töpferthone. Sie unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Töpfergeschirre außer durch die Anwendung feinerer Materialien auch durch weit sorgfältigere mechanische Bearbeitung.

Man unterscheidet **feine weiße** und **gemeine emaillirte Fayence**. Die **feine Fayence** (Halbporcellan, faïence fine, f. anglaise, f. terre de pipes, cailloutage, *earthen ware*, *flint ware*, *cream colour*) besteht in der Masse wesentlich aus plastischem Thone, versetzt mit gemahlenem Quarz oder Feuerstein, mit Kaolin oder Pegmatit, also feldspathigen Gemengtheilen. Die Gemengtheile der feinen Fayence sind so be-

schaffen, daß sich die Masse vollkommen oder fast weiß brennt; sie erhalten stets eine durchsichtige farblose Glasur, so daß die Farbe der Geschirre die durch die Glasur hindurchgehende Farbe der Masse ist. Die Massen der in den verschiedenen Ländern mit dem Namen Fayence bezeichneten Geschirre verhalten sich im Feuer sehr verschieden; einige sind strengflüssig und gar nicht schmelzbar und vertragen einen hohen Hitzegrad beim Brennen, andere sind dagegen schmelzbar und können nur bei verhältnißmäßig niederer Temperatur gebrannt werden. Die Zusammensetzung der Glasur ist daher je nach der Natur der Masse und der Bestimmung des Geschirres eine sehr verschiedene.

Die gemeine emaillirte Fayence (faïence commune) besteht der Masse nach aus einem Gemenge von Töpferthon oder plastischem Thon, Mergel (Thon mit kohlensaurem Kalk) und Quarz oder Quarzsand. Charakteristisch für ihre Masse ist ein Gehalt von 15 — 25 Proc. Kalk, der bei der niederen Temperatur, bei welcher die gemeine Fayence gebrannt wird, seine Kohlensäure nur zum Theil verliert. Die gemeine Fayence läßt sich daher leicht von anderen Thonwaaren dadurch unterscheiden, daß sie im gargebrannten Zustande, mit Säuren übergossen, aufbraust. Ihr Gefüge ist locker und erdig, ihre Farbe in Folge eines Eisenoxydgehaltes von 2 — 4 Proc. stark gelb, so daß die gemeine Fayence mit einer undurchsichtigen Glasur (einem Email), aus Zinnoxyd, Bleioxyd, Alkalien und Quarz bestehend, überzogen werden muß. In dem hohen Eisenoxyd- und Kalkgehalt der Masse liegt der Grund, warum dieselbe bei einer verhältnißmäßig niedrigen Temperatur gebrannt werden muß, da sie bei hohen Hitzegraden zu einer Schlacke zusammenschmelzen würde.

§. 427.

Die feine weiße Fayence steht dem feinen Steinzeug sehr nahe und wird in der Masse aus plastischem Thon, Kaolin und Quarz zusammengesetzt. Anstatt des gewöhnlichen Quarzes verwendet man in England Feuerstein oder vermengt den Quarz mit Cornish stone. Die Bildsamkeit der Masse wird durch den Thon, theilweise auch durch den Kaolin bedingt. Zur Verminderung des Schwindens und des Reißens der Masse setzt man Quarz oder ein feldspathiges Gestein zu. Das Mengenverhältniß der einzelnen Materialien richtet sich nach der Bildsamkeit des Thones und der Beschaffenheit des Kaolins, so daß in dieser Beziehung keine allgemeinen Vorschriften gegeben werden können. Beispielsweise seien einige in England und in Frankreich übliche Zusammensetzungen angeführt:

Englisch:	Plastischer Thon	64	Plastischer Thon	82
	Kaolin	16	Feuerstein	16
	Feuerstein	16	Cornish stone	2
	Cornish stone	4		

Französisch: zu Creil		zu Keramis.	
Thon von Montereau	20	Thon von Montereau	60 — 25
Thon von Alberstone	20	Thon von Valentar	5 — 15
Kaolin	30	Cornish stone	10 — 15
Feldspath von Limoges	18	Feuerstein	25 — 30
Feuerstein	12	Kaolin	— — 15

Meist besteht die Masse der feinen Fayence aus:

plastischem Thon	65
Feuerstein oder Quarz	35

Ein Theil des Thones kann durch Kaolin, eine gewisse Menge Feuerstein durch ein gleiches Gewicht Feldspath oder Cornish stone ersetzt sein.

Die Vor- und Zubereitung der Rohstoffe geschieht mit großer Sorgfalt. Was den in England üblichen Feuerstein betrifft, der sich in den Kreidebrüchen von Gravesend in großer Menge findet, so wählt man für die Fayencefabriken diejenigen Stücke, die nicht mehr als Handgröße haben und deren Form von der Kugelform abweicht und in wurzelähnliche geht. Man reinigt sie vorher durch Waschen und Bürsten und calcinirt sie dann in einem Ofen von der Einrichtung der Kalköfen, um den darin sich findenden Kohlenstoff zu zerstören, und wirft sie noch glühend in kaltes Wasser. Die abgeschreckten und mürbe gewordenen Stücke werden zerschlagen und sortirt, um alle rothe und schwarze Stücke, die Schwefelkies enthielten, abzuscheiden und dann in den sogenannten Blockmühlen (moulins à blocs) unter Wasser gemahlen. In einem starken Bottich C (Fig. 176 und 177) befindet sich der Bodenstein E, auf dessen Oberfläche mehrere schwere Steinblöcke durch ein

Fig. 176.

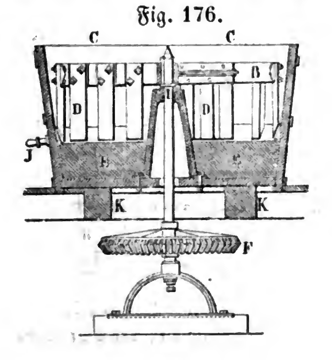
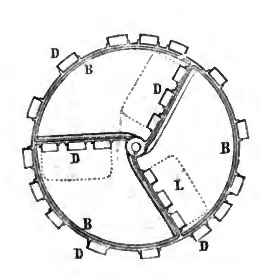


Fig. 177.



Mühlwerk im Kreise herumgeführt werden. Die Mühle wird durch das Winkelrad F in Bewegung gesetzt. Die Axe A geht fast bis zum Rande des Bottichs hinauf und tritt in die Nabe eines dreiarmigen Rades B, von dessen Armen eichene Latten D D vertical niedergehen, welche die Blöcke L (welche die Läufer vertreten) vor sich herschieben. Die Blöcke sind von Quarz, Sandstein oder Granit und besitzen ein Gewicht von je 2 Ctr. Von Zeit zu Zeit wird der rahmähnliche Feuersteinbrei abgelassen und gesiebt.

Um der Bedingung der Wohlfeilheit zu genügen, nimmt man in der Fayencefabrikation nicht den plastischen Thon allein, sondern ein Gemenge desselben mit grauem oder blauem Thone. Die Thonklumpen werden unter stehenden Steinen zerdrückt und dann mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und geschlämmt. Auch der Cornish stone wird gemahlen und geschlämmt. Man mischt nun den Thonschlamm mit dem Kiesel- und Feldspathschlamm, so daß (zu der milchfarbenen Waare, *cream colour*) auf 100 Gewichtstheile trocknen Thones 20 Th. Feuerstein und 2 Th. Cornish stone, gleichfalls im trocknen Zustande gerechnet, genommen werden. Zu der zu bedruckenden Waare (*printing body*) verstärkt man die Menge von Feuerstein und Cornish stone und setzt außerdem noch Kaolin zu, nämlich auf 40 Volumen Thonschlamm 13 Volumen Feuersteinschlamm, 12 Volumen Kaolinschlamm und 1 Volumen Cornish stone-Schlamm. Das Ganze wird in einer Vorrichtung auf das Vollständigste durchgearbeitet und aus dem Bottich, in welchem dies geschah, in einen andern daneben stehenden durch ein grobes Sieb gegossen, um eine innigere Mischung zu erzielen. Hierauf bleibt die Masse einige Tage ruhig stehen, worauf das überstehende klare Wasser abgezapft wird. Der so erhaltene Schlamm (*slip*) ist jedoch noch nicht steif genug, um bearbeitet werden zu können und muß daher durch Trocknen auf die erforderliche zähe Consistenz gebracht werden. Dazu dienen besonders construirte Oefen (Fig. 178), in welchen in großen viereckigen

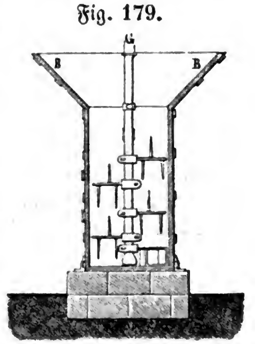
Fig. 178.

Kästen A B und C aus gebrannten Thonplatten die Masse eingekocht wird. Während des Kochens sondert sich viel Unreinigkeit auf der Oberfläche der

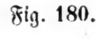
Masse als dicker Schaum ab, der abgeschöpft wird. Sobald die Masse an Consistenz gewinnt, wird sie mit hölzernen Rechen tüchtig umgerührt, damit sich nicht der specifisch schwerere Feuerstein vom leichteren Thon trenne und an dem Boden der Trockenkisten festsetze. In Englands großen Fayencefabriken kennt man kein anderes Verfahren, die Masse zu trocknen, als das eben erwähnte. Es ist zwar etwas kostspielig, aber führt schnell zum Ziele und erfordert nicht so vielen Raum als das Trocknen der Masse in Gyps. Das Massekochen ist daher überall zu empfehlen, wo der Gyps kostbar und das Brennmaterial billig ist.

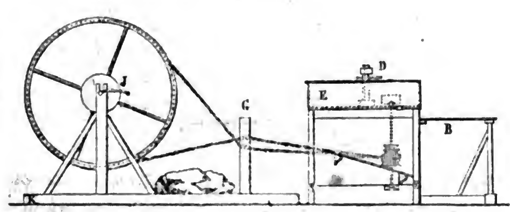
Die eingekochte Masse wird, um sie gleichförmiger zu machen, noch in eine Knetmaschine (tine à malaxer, *pug-mill*) gebracht, ehe sie in die Hände des Formers übergeht. Fig. 179 zeigt die Einrichtung einer solchen Thonmühle im Verticaldurchschnitte; B B ist ein hölzerner Bottich, in dessen Axe eine senkrechte Welle G sich befindet, die um sich selbst gedreht werden kann; sie trägt eine Anzahl übereinander stehender horizontaler Arme, an welchen je drei scharfe Messer aufgezogen sind. Die an dem untersten Arme befindlichen Klingen sind miteinander verbunden und schief gestellt; in Folge dieser Stellung entfernen sie ununterbrochen die unterste Schicht Masse vom Boden und drängen sie durch eine Oeffnung nach außen. In dem Verhältniß, als die Masse unten austritt, sinkt sie oben nach.

Fig. 179.



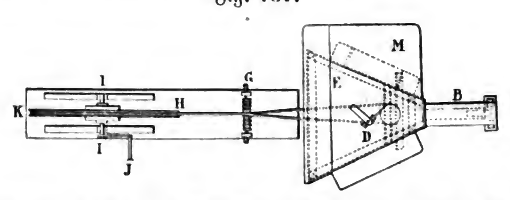
Das Formen der Fayencemasse bietet weit weniger Schwierigkeiten dar als bei der Porcellanmasse, weil man es hier mit einem weit bildsameren Stoffe zu thun hat. Die Scheibe stimmt mit der gewöhnlichen Töpferscheibe überein, man erleichtert aber dabei dem


Fig. 180.



Dreher die Arbeit dadurch, daß ein Gehülfe mittelst eines durch eine endlose Schnur mit der Drehscheibe verbundenen Rades die Scheibe selbst in Bewegung setzt. In den großen Fabriken Englands wird die Scheibe durch Dampfkraft bewegt. Fig. 180 zeigt den verticalen Durchschnitt und Fig. 181 den

Fig. 181.

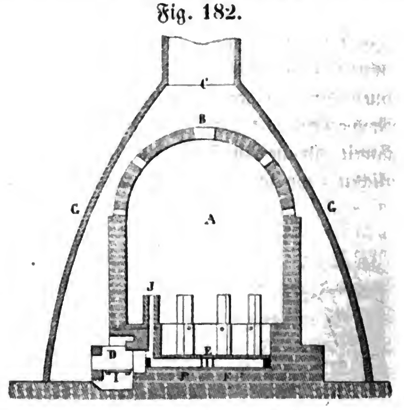


Grundriß einer durch einen Gehülfen in Bewegung gesetzten Drehscheibe, welche Abbildungen eine nähere Beschreibung entbehrlich machen. Die geformten und gedrehten Stücke werden wie beim Porcellan getrocknet.

§. 428.

Die Fayence wird ebenso wie das Porcellan zweimal gebrannt und zwar das erste Mal ohne, das zweite Mal mit Glasur. Bei der Fayence ist aber der erste Brand der stärkste, beim Porcellan dagegen der zweite. In England wendet man zum Brennen der Fayence runde Oefen ohne Etagen (Fig. 182) an, die sich in den Töpfereidistricten von Staffordshire in großer

Fig. 182.



Anzahl unter freiem Himmel ohne eine andere Umhüllung als einen ringförmigen Mantel G G befinden, der nach oben in einen Schornstein sich endigt.

Zwischen dem Mantel und dem Ofen ist der eigentliche Arbeitsraum. In der Regel haben diese mit Steinkohlen betriebenen Oefen sieben Feuerungen. Sie sind stehende Flammenöfen und unterscheiden sich von den Porcellanöfen dadurch, daß sie auf eine bessere Vertheilung und Benutzung der Steinkohlenflamme eingerichtet sind. Der Feuerherd hat eine obere Oeffnung D und eine untere zum Ausräumen des Cinder. K ist die Heizthüre. Der Zug geht durch D abwärts und leitet die Flamme anfangs in horizontaler Richtung in den Ofen, hier theilt sie sich, der eine Theil geht durch den horizontalen Kanal i i und tritt durch E in den Arbeitsraum, der andere Theil der Flamme tritt durch den verticalen Kanal J ein. Bei einem Ofen mit sieben Feuerungen hat man daher auch sieben horizontale Kanäle, die sternförmig nach der Mitte des Ofens zusammenlaufen, sodaß sich dort alle sieben Flammentheile vereinigen; ebenso befinden sich in einem solchen Ofen sieben verticale Kanäle, von denen ein jeder seinen Flammentheil an den Ofen abgiebt. Bei B ist die mittlere Abzugsöffnung. An den Seiten des Ofens sind Oeffnungen zum Probeziehen angebracht. Die Höhe eines solchen Ofens beträgt etwas über 14 Fuß, der Durchmesser 12 Fuß. Diese Oefen sind, um den Rauch schnell abzuführen und dadurch den Zug zu befördern, mit einem kuppelförmigen Rauchmantel umgeben, der durch weite Bogenöffnungen Zutritt zu der Feuerung und zu der Einsatzöffnung läßt. Man hat, namentlich in Frankreich, Fayenceöfen mit mehr als einer Etage, in denen dann gleichmäßig gargebrannt oder verglüht wird.

Das Brennen der Fayence erfolgt in Kapseln oder Casetten (vergl. S. 637), welche man mit lufttrockner Waare füllt und dann säulenförmig übereinander stellt, sodaß der Boden der nächstfolgenden Kapsel der vorhergehenden als Deckel dient. Die Verbindungsstelle von je zwei Kapseln wird mit fettem Thon verstrichen. Beim Hartbrennen kann man, weil die Fayence beim Brennen nicht erweicht und verschmelzen kann, mehrere Stücke unmittelbar aufeinander in eine einzige Kapsel stellen. Die einzelnen Stücke bedürfen nur einer Unterstützung an wenigen Punkten, wozu die sogenannten Pinnen (kleine dreiseitige Prismen aus unglasirtem Thone) benutzt werden, auf denen die in die Kapseln eingesetzten Stücke mit der Unterseite ruhen. Da die Pinnen die Glasur nur an wenigen Punkten berühren, so machen diese an derselben eine kaum bemerkbare trockne Stelle. In einen Ofen der erwähnten Größe bringt man bei einem Hartbrande in der Regel 87—90 Kapselstöße, jeden zu 18 oder 19 Kapseln; da jede Kapsel 15—16 Teller faßt, so befinden sich in einem beschickten Ofen über 25,000 Teller. Anstatt der Kapseln wendet man auch häufig oben und unten offene Cylinder (Koken) an, in welchen man die zu brennenden Geschirre mit Hülfe von Pinnen befestigt.

Nachdem man den Ofen beschickt und die Thüren vermauert hat, entzündet man die Steinkohlen in den Feuerungen; nach 40 — 42 Stunden ist die Waare im gehörigen Grade hartgebrannt. Man schließt alle Oeffnungen des Ofens und läßt ihn langsam erkalten. Die Temperatur steht während des Hartbrandes auf 90 — 100° W.

§. 429.

Das hartgebrannte Fayencegeschirr wird sofort glasirt. Die mit Wasser zu einer dünnen Schlempe angerührte Glasur befindet sich in einem Kasten, in welchen die mit Glasur zu überziehenden Gegenstände einige Augenblicke getaucht werden. Die zum Aufbrennen der Glasur dienenden Kapseln und Koken müssen auf der inneren Seite glasirt sein, weil sonst die Glasur mangelhaft ausfallen würde. Die anzuwendende Glasur soll fast farblos, durchsichtig und von der erforderlichen Härte sein und annähernd denselben Ausdehnungscoefficienten haben wie die Thonmasse, weil außerdem Haarrisse entstehen würden. Die Materialien zur Glasur werden vorher zu einem Glase geschmolzen und dieses dann zu einem zarten Pulver gemahlen, wie erwähnt, in Gestalt von Schlempe aufgetragen. Das Material für die Fayenceglasur ist Feldspath und in England Cornish stone, ferner Feuerstein, Schwerspath, Sand, Borax und Borsäure, Krystallglas, Soda und Natronsalpeter, Bleiglätte, Bleiweiß, Mennige und Smalte. Die Zusammensetzung dieser Glasuren ist daher gewöhnlich eine sehr complicirte, aber als wesentlichen Bestandtheilen stets aus Kieselsäure, Borsäure, Thonerde, Bleioxyd und Alkali zusammengesetzt. Die Glasur zur Fayence besteht in England und Frankreich jedesmal aus einer Fritte, d. h. einem aus dem größern Theil der Ingredienzien geschmolzenen Glase und dem Reste derselben, welche unter Wasser zusammengemahlen werden. So erhält man die Glasur zu Creil auf folgende Weise: Man stellt durch Schmelzen unter Zusatz von kleinen Mengen Kobaltoxyd folgendes Glas dar:

Borax	40
Feldspath	23
kohlensaurer Kalk	20
Mennige	20
Aetzkalk	19
Bleiglätte	19

Die so erhaltene Fritte wird in folgenden Verhältnissen mit Feldspath und Feuerstein unter Wasser zusammengerieben:

Fritte	62
Feldspath	13
Feuerstein	25

In der Fabrik von Keramis, von welcher oben die Zusammensetzung der Fayencemasse angegeben wurde, wendet man folgende Glasur an: Man schmilzt zuerst eine Fritte aus

Cornish stone	10
Quarzsand	30
Feldspath	15
Kreide	15
Borax	30
Kobaltoxyd	0,02

und mengt diese Fritte mit Feldspath und Bleiweiß in folgendem Verhältniß:

Fritte	50
Bleiweiß	25
Feldspath	25

Nach der Angabe von Couper [1]) wird in den englischen Fayencefabriken die Fritte zur Glasur aus Borax, Cornish stone, Granit und Gyps zusammengeschmolzen und dann im gepulverten Zustande mit Granit, Feuerstein und Bleiweiß zusammengerieben. Er fand bei der Analyse:

	der Fritte	des weißen Glasurmehls
Kieselsäure	55,98	43,66
Kalk	2,52	0,52
Thonerde, Eisenoxydul	10,38	9,56
Borax	31,12	20,08
kohlensaur. Kalk	—	10,88
kohlensaur. Bleioxyd	—	15,19
	100,00	99,89

In neuerer Zeit wendet man in England mit vielem Vortheil bei der Bereitung der Glasur den aus Peru eingeführten natürlichen borsauren Kalk an. Im Allgemeinen dient der Bleizusatz, die erforderliche Leichtflüssigkeit der Glasur hervorzubringen, während man zugleich durch den Feldspath (theils durch dessen Kieselerde, indem sich kieselsaurer Kalk bildet, theils durch dessen Thonerde) der Weichheit und Leichtritzbarkeit abzuhelfen sucht, welche sonst die Blei-Alkaligläser charakterisirt.

Nachdem die durch Eintauchen glasirten Waaren lufttrocken sind, werden sie in inwendig glasirten Kapseln gebrannt. Ein Glasurbrand dauert im Durchschnitte etwa 15 Stunden und erreicht eine Temperatur von 27—30 ° W. Da man nicht an allen Stellen des Ofens dieselbe Temperatur erreicht, so ist es nothwendig, verschiedene Gattungen der Fayence zu gleicher Zeit zu brennen und diejenigen, die ein stärkeres Feuer aushalten, an die heißeren

[1]) Couper (1848), Journ. f. prakt. Chem. XLIV. p. 240.

Stellen zu bringen. In die Mitte, wo das Feuer am schwächsten einwirkt, werden Stücke mit leichtflüssiger Glasur gestellt.

§. 430.

Zur Verzierung der Fayence wendet man an 1) das Bemalen, 2) das Angießen, 3) das Bedrucken, 4) das Lüstriren. Das Bemalen geschieht gewöhnlich mit dem Pinsel und zwar theils unter, theils auf der Glasur; da bei dem Aufbrennen der Glasur die Temperatur bei weitem nicht die des Porcellangarbrennofens erreicht, so können die meisten Fayencefarben unter der Glasur aufgetragen werden. Kunstgerechte Malerei mit dem Pinsel ist jedoch bei der Fayence nicht am Platze. Ebenso wie beim Glase bilden Chromoxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxyd, Antimonoxyd u. s. w. die Farbstoffe. Die rosen- und purpurrothen Färbungen, die man bei dem Porcellan mit Goldpräparaten erzielt, waren lange Zeit von der Fayencemalerei ausgeschlossen, bis man in England die Pink-colour (Nelkenfarbe) entdeckte, in welcher das färbende Chromoxydul, dem auch die Pyropen ihre Färbung verdanken, zu sein scheint. Malaguti fand bei der Analyse von Pink-colour:

Zinnsäure	78,31
Kalk	14,91
Kieselerde	3,96
Thonerde	0,93
Wasser	0,61
Chromoxyd	0,52
chromsaures Kali	0,26
Kali u. Verlust	0,42
	100,00

Man bereitet diese Farbe, indem man

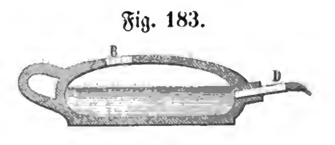
Zinnsäure	100
Kreide	34
chromsaures Kali	3 — 4
Kieselerde	5
Thonerde	1

mit einander mischt und das Gemenge mehrere Stunden heftig glüht; die Masse erscheint schmutzig rosenroth; sie nimmt eine angenehmere Färbung an, wenn man sie nach dem Schlämmen mit Wasser wäscht, das mit etwas Salzsäure angesäuert worden ist. In Wallerfangen soll man nach H. Schwarz eine sehr schöne Pink-colour erhalten, indem man gallertartige Kieselsäure mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali befeuchtet und glüht.

Das Angießen (engobage) besteht darin, den Fayencegefäßen innerlich oder äußerlich einen Ueberzug von verschieden gefärbter Masse zu geben,

daher denn das Stück inwendig weiß, auswendig blau, roth und grün sein kann, während die Masse des Gefäßes selbst keine von diesen Farben zu haben braucht. Die Massen, womit man angießt, bestehen gewöhnlich aus fettem, mit Wasser zu einer Schlempe angerührtem Thon und färbenden Metalloxyden. Gewöhnlich trägt man sie unter der Glasur, zuweilen aber auch darüber auf. In der Schweiz, wo das Angießen zum Hervorbringen von Verzierungen auf gewissen Gattungen von Fayence noch sehr üblich ist, bringt man die Schlempe in eine Art abgeplatteten Theekessels (Fig. 183); durch die Oeffnung B wird die Schlempe eingegossen, an dem Ausguß ist ein enges Rohr D angebracht, mit dessen Hülfe Linien auf dem hartgebrannten Geschirre hervorgebracht werden können, die dann unter der Glasur verschwinmen und zu eigenthümlichen Zeichnungen Veranlassung geben.

Fig. 183.



§. 431.

Das **Bedrucken** (l'impression, *printing*) der Fayence geschieht vor dem Auftragen der Glasur und zwar meist in Schwarz, Blau oder Pinkcolour. Für Schwarz wendet man ein Gemenge von Hammerschlag, Braunstein und Kobaltoxyd, oder das Chromschwarz von Gentele (Bd. II. p. 651) an, für Blau Kobaltoxyd, welches man, je nach der helleren oder dunkleren Wärme, die man erzielen will, mit Feuerstein und Schwerspathpulver versetzt; das Gemenge wird gefrittet, die Fritte dann gemahlen und mit einem Fluß aus gleichen Theilen Flintglas und Feuerstein bestehend, versetzt. Die auf eine Kupfer- oder Stahlplatte geätzte oder gravirte Zeichnung wird mit der mit abgekochtem Leinöl abgeriebenen Farbe auf feines und weiches Papier abgedruckt, welches, um das Eindringen des Leinöles zu verhüten, vorher mit Leinsamenschleim getränkt wird. Die abgedruckte Zeichnung wird auf die verglühte Waare gebracht und vorsichtig mit einem Stück Filz oder Schwamm angedrückt. Die Geschirre werden einige Zeit lang in Wasser gestellt und dann das erweichte Papier abgezogen, wobei die farbige Zeichnung auf dem Thon sitzen bleibt. Da bei dem darauf folgenden Glasiren diejenigen Stellen, wo die ölige Zeichnung sich befindet, keine Glasur annehmen würden, so glüht man die mit Zeichnungen versehenen Geschirre; dadurch wird einerseits das Oel der Druckfarbe zerstört, andererseits die Farbe durch Fritten so weit befestigt, daß sie während des Glasirens auf nassem Wege nicht mehr beschädigt werden kann.

Da die zum Druck benutzten Kupfer- oder Stahlplatten sich durch die

scharfen Theilchen der Glasflüsse äußerst schnell abnutzen, so ist man auf eine andere Methode des Abdruckens geführt worden, bei welcher dieser Uebelstand beseitigt ist. Man reibt nämlich die erwärmte Platte, deren Zeichnung abgedruckt werden soll, mit dick eingekochtem Leinöl und wenig Terpentinöl ohne Farbe ein und druckt dann auf ein feuchtes Blatt von Gelatine ab. Ist dies geschehen, so legt der Arbeiter die Gelatinetafel auf eine Tischplatte und rollt z. B. eine Tasse, auf welche die Zeichnung abgedruckt werden soll, langsam darüber, worauf der Firniß auf das Geschirr übergedruckt wird. Man bestäubt den Abdruck mit der fein gepulverten Farbe, läßt ihn trocknen und nimmt mit Baumwolle oder einem weichen Pinsel die lose Farbe auf, die nun da haftet, wo der Firniß aufgetragen worden ist; hierauf wird die Farbe unter der Muffel eingebrannt.

Eine sehr häufig auf Fayence angewendete Verzierung sind die *flowing colours*. Das damit versehene Geschirr zeigt sehr kräftige und satt dunkelblaue Zeichnungen, welche ausgeflossen sind und sich so in den weißen Grund verlaufen, daß auch dieser einen bläulichen Schein bekommt. Die völlig undurchsichtige Waare erhält dadurch den Anschein, als ob sie durchscheinend sei und dadurch ein porcellanähnliches Aussehen. Das *flowing blue* oder *amoy* wird auf folgende Weise erhalten: Man druckt die Kobaltoxydzeichnung auf das Geschirr wie gewöhnlich auf und glasirt dann. Das Glattbrennen geschieht in Kapseln, deren innere Seite mit einem Gemenge von Chlorcalcium, Chlorblei und Thon bestrichen ist, oder man stellt das Gemenge neben das Geschirr in den Kapseln in kleinen Tiegeln. Das Kobaltoxydul wird durch die sich verflüchtigenden Chloride (Chlorcalcium, Chlorblei) in Chlormetall verwandelt und zum Theil verflüchtigt und setzt sich gleich einem Nebel auf dem Geschirre ab. Eine Hauptbedingung zur Erzielung des *flowing blue* ist eine hinreichend hohe Temperatur beim Glattbrennen. Die Nothwendigkeit derselben ist einleuchtend, wenn man erwägt, daß die zu verdampfenden Chloride das Kobaltoxydul als Kobaltchlorür verflüchtigen müssen und daß zur Verdampfung dieser Chloride eine gewisse Temperatur erforderlich ist. In den meisten Fayencefabriken, wo die Glasur bei keiner sehr hohen Temperatur eingebrannt wird, ist die Erzeugung dieser Farbe geradezu eine Unmöglichkeit. Eine zweite Bedingung ist, daß die Glasur bei derjenigen Temperatur flüssig werde, bei welcher die Verflüchtigung des Kobaltchlorürs erfolgt, und daß die Glasur in genügender Stärke auf dem Geschirre aufgetragen sei, um dieses Oxyd aufzulösen[1]).

---

[1]) Vergleiche Gentele, Wagner's Jahresbericht 1855 p. 166.

§. 432.

Eine sehr angenehme Verzierung der Fayence wird dadurch hervorgebracht, daß man derselben einen höchst zarten metallischen Anflug, Lüster, giebt, welcher seinen Glanz allein durch das Brennen erhält, während dickere Metallschichten den Glanz erst nach dem Brennen durch das Poliren erhalten.

Man unterscheidet 1) Goldlüster, 2) Platinlüster, 3) Kupferlüster, 4) Silberlüster, 5) Bleilüster.

Goldlüster. Je nach dem Glanze und der Dicke der Vergoldung unterscheidet man 1) Glanzvergoldung (Meißner Vergoldung Bd. II. p. 656), 2) Goldlüster und 3) Burgoslüster.

Der Goldlüster wird häufig zum Verzieren von Fayence, hauptsächlich zum Ueberziehen ganzer Flächen gebraucht; er hat ein minder glänzendes Aussehen als die Glanzvergoldung, ein besseres und glänzenderes jedoch als der Burgoslüster. Alle Vorschriften zur Darstellung dieses Lüsters kommen auf die Anwendung von Schwefelgold oder Knallgold und Schwefelbalsam hinaus.

Der Burgoslüster ist nichts anderes als Goldlüster, aber in sehr zarter Lage aufgetragen. Man benutzt ihn hauptsächlich zum Fondiren von Flächen, indem man zuerst Druck oder Malerei auf denselben anbringt, welche durch den Lüster ersichtlich bleiben. Dieser Lüster bedingt zugleich eine rosenrothe Färbung der Glasur und gewährt demnach den doppelten Effect von Farbe und Goldglanz. In England heißt dieser Lüster *purple gold luster*. Der Name Burgos stammt von einer rosenrothen Muschel, im Französischen Burgau genannt.

Der Platinlüster wird durch Mischen von wasserfreiem Platinchlorid mit Lavendelöl oder einem andern ätherischen Oele, oder mit Schwefelbalsam erhalten. Man wird auch dazu den Platinsalmiak und die sogenannten Platinbasen anwenden können.

Der Silberlüster ist entweder gelber Lüster oder Canthariденlüster, letzterer vom Ansehen der Flügeldecken der spanischen Fliegen oder Canthariden. Salvétat glaubt, daß Chlorsilber, ähnlich wie das Goldpräparat obigen Flüssigkeiten einverleibt, angewendet werden könne, um einen metallisch glänzenden gelben Lüster zu erzeugen. Es ist unerläßlich, den Gegenstand nach dem Auftragen des Lüsters in einer reducirenden Atmosphäre zu brennen. Der Cantharidenlüster ist dem gelben Lüster gleich zusammengesetzt, der einzige Unterschied besteht darin, daß letzterer auf weißes, ersterer auf blaugefärbtes Geschirr aufgetragen wird. Die Ueberlagerung des blauen Grundes mit dem gelben Lüster giebt eine sehr angenehme grünliche Färbung. Applicirt man den gelben Lüster auf verschieden gefärbten Grund, so lassen sich mannigfache und reiche farbige Lüster herstellen.

Der Kupferlüster zeigt dasselbe Ansehen und das nämliche röthliche und gelbliche Farbenspiel wie der Burgoslüster. Man findet ihn häufig auf gewöhnlicher spanischer Fayence und auf gewisser Majolika aus dem Zeitalter des Georgio. Die äußerst dünne färbende Schicht ist vielleicht durch kieselsaures Kupferoxydul gebildet. Salvétat fand, daß man das glänzende Roth der Majoliken erhalten kann, wenn man während des Brennens einer Masse, auf der sich salpetersaures Kupferoxydul aufgetragen befindet, eine Wasserstoff- oder Kohlenoxydatmosphäre erzeugt. Wenn man in einer Muffel, welche mit Zinnglasur überzogene Fayencegegenstände enthält, einfach ein mit einer Kupferlösung getränktes und dann getrocknetes Papier verbrennt, so findet eine genügende Verflüchtigung von Kupferoxyd statt, um das Email mit einer Art Kupferlüster zu überziehen, welcher denselben Glanz besitzt wie die Geschirre von Manasses aus der Umgegend von Valencia.

Mit dem Namen Bleioxyd- oder Bleilüster bezeichnet man jene in Regenbogenfarben spielende, glänzende Färbung, welche gewisse mit Bleiglasur überzogene Thongeschirre zeigen. Diese Geschirre wurden während des Brennens der Einwirkung von reducirenden Dämpfen ausgesetzt, welche wahrscheinlich zu gleicher Zeit auch auf das in der Masse enthaltene Eisenoxyd wirken. Setzt man zu der Bleiglasur Chlorsilber, so wird auch dieses reducirt und es entstehen prächtige Lüster von Goldgelb bis Silberweiß je nach der Menge des Silbers.

§. 433.

Die gemeine emaillirte Fayence unterscheidet sich von der feinen weißen Fayence, wie bereits §. 426 hervorgehoben, daß ihre Masse aus einem Gemenge von Töpferthon oder plastischem Thon, Kalkmergel und Quarzsand gebildet wird und nach dem Brennen kohlensauren Kalk in nicht unbeträchtlicher Menge enthält. Sie hat ein lockeres, erdiges Gefüge, eine gelbe Farbe, die durch eine undurchsichtige Glasur (ein Email) verdeckt werden muß. Die gemeine Fayence kann nur bei einer verhältnißmäßig niedrigen Temperatur gebrannt werden, da sie bei höherer Temperatur zu einer Schlacke zusammenschmilzt.

Die Masse zur gemeinen Fayence besteht, wie gesagt, aus Thon, Mergel und Sand; das Mengenverhältniß dieser Materialien richtet sich selbstverständlich nach ihrer Zusammensetzung. Pichenot, Fayencefabrikant in Paris, bedient sich eines Gemenges aus

plastischem Thon von Vaugirard	250
Mergel von Menilmontant	250
Sand	130

zu welchem er, um die Masse magerer zu machen und das Reißen derselben zu verhindern,

gebrannte Masse 370

setzt.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Fayencen ergiebt sich am besten nach den Analysen von Salvétat und Barral aus folgender Zusammenstellung:

Ursprung der Fayence	Kieselerde	Thonerde	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	Kohlensäure.
1. v. Lucca della Robbia	49,65	15,50	22,40	0,17	3,70	8,58
2. Majolica	48,00	17,50	20,12	1,17	3,75	9,46
3. altspanische	46,04	18,45	17,64	0,87	3,04	13,96
4. von Valencia (neu)	51,55	20,52	13,64	1,24	2,63	10,42
5. von Manasses	54,71	18,80	19,69	Spuren	2,20	4,60
6. Delftwaare	49,07	16,19	18,01	0,82	2,82	13,09
7. persische	48,54	12,05	19,25	0,30	3,14	16,72
8. von Nevers	56,49	19,22	14,96	0,71	2,12	6,50
9. von Rouen	47,96	15,02	20,24	0,44	4,07	12,27
10. von Paris	61,50	12,99	16,24	0,15	3,01	6,10
11. von Pichenot	56,30	26,60	14,70	Spuren	1,30	1,10

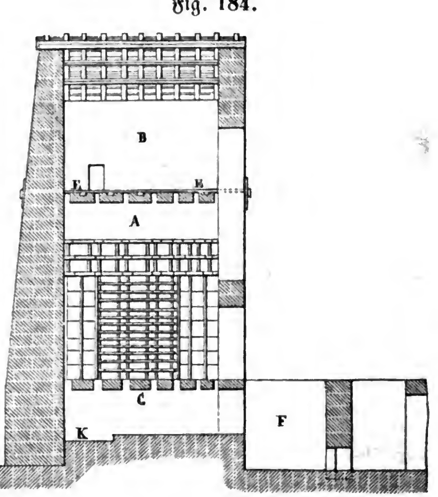
Alle diese Fayencesorten brausen, mit Säuren übergossen, auf. Sie ertragen den Temperaturwechsel nicht, ohne zu springen und eignen sich deshalb nicht zu Kochgeschirr.

Die Materialien zur Masse werden in einen großen hölzernen Trog gebracht und mit Wasser abgerührt; nachdem sich die schweren Körper zu Boden gesetzt haben, läßt man die Schlempe durch ein Sieb laufen und dickt sie darauf durch Einkochen ein; dann leitet man sie in eine große Grube, wo man Luft und Wärme darauf einwirken läßt. Später bildet man daraus Ballen, die man in einem feuchten Locale aufbewahrt und vor dem Verarbeiten nochmals durchknetet und durch Schlagen verdichtet. Das Formen geschieht auf der Töpferscheibe und vermittelst Gypsformen.

Das Brennen geschieht wie bei dem Porcellan, d. h. die Geschirre werden erst verglüht, darauf mit Glasur versehen und zuletzt glattgebrannt. Beides geschieht zu gleicher Zeit in dem nämlichen Ofen. Die Oefen sind entweder liegende halbcylindrische oder stehende cylindrische mit einer einzigen Feuerung F, welche auswärts an der Seite angebracht ist (Fig. 184 zeigt den Verticaldurchschnitt eines solchen Ofens); vom Feuerkasten gelangt die Flamme unter den Boden und tritt bei G durch mehrere Oeffnungen in den Ofen ein. In der unteren Abtheilung A des Arbeitsraumes befindet sich die

glasirte Waare in Kapseln, in der oberen Abtheilung B die zu verglühenden Geschirre nackt. Die Feuergase gelangen durch die Oeffnungen E in den Verglühofen und von da ins Freie. Die Grube K dient zum Fritten der

Fig. 184.



Glasurmaterialien. Ein Brand währt 27 — 30 Stunden, und zwar das Vorfeuer, welches mit großen Holzscheiten unterhalten wird, 15 — 16 Stunden, das Scharffeuer, mit gespaltenem Holze genährt, 13 — 15 Stunden. Die Temperatur in den unteren Ofenräumen beträgt etwa 27° W.

Gewöhnlich ist die Fayence mit einem aus Kieselerde, Bleioxyd und Alkali zusammengesetzten Glase glasirt, welches durch Zinnoxyd oder Antimonsäure in undurchsichtiges weißes Email verwandelt worden ist (vergl. Bd. II. p. 400). Je nach dem größeren oder kleineren Bleigehalte ist das Email weicher und leichtflüssiger, oder härter oder strengflüssiger, wie nachstehende Zusammensetzungen nach Bastenaire zeigen:

Metalloxyd:	1.	2.
Zinnoxyd	23	18
Bleioxyd	77	82
	100	100

Email:	1.		2.
Metallkalk Nr. I.	45	Nr. II.	45
Quarzsand	45		45

Mennige	2	—
Kochsalz	5	7
Calcinirte Soda	3	3
	100	100

Diese Materialien werden in der oben angegebenen Vertiefung des Ofens bei einer Temperatur von 60 — 70° W. geschmolzen; die geschmolzene Masse ist nicht immer weiß, sie erscheint sogar häufig schwarz oder grau, gepulvert und auf die zu glasirenden Geschirre aufgebrannt, ist sie aber stets weiß. Die gepulverte Glasur wird mit Wasser angerührt und auf das Geschirr entweder durch Eintauchen oder durch Begießen und Schwenken aufgetragen.

Gefärbte Fayence wird nach Salvétat mit Hülfe folgender Emails hervorgebracht:

1) Gelbes Email wird aus weißem Email unter Zusatz von Antimonoxyd oder Neapelgelb oder durch Schmelzen nachstehender Mischung dargestellt:

Mennige	125
Sand	50
Borax	25
antimonsaures Kali	10
rothes Eisenoxyd	2
	212

2) Blaues Email:

weißes Email	95
Kobaltoxyd	5

3) Grünes Email:

weißes Email	95
Kupferoxyd	5

4) Pistaciengrünes Email:

weißes Email	94
Kupferoxydul	4
Neapelgelb	2

5) Violettes Email:

weißes Email	94
kohlensaures Manganoxydul	6

Vorstehende Emails werden wie das weiße Email dargestellt, indem man das färbende Oxyd mit den Materialien mengt, durch deren Zusammenschmelzen das Email entsteht. In einzelnen Fällen setzt man das färbende Oxyd einfach zu dem fein geriebenen weißen Email.

Das leberbraune undurchsichtige Email, womit z. B. die Näpfe, in denen die Straßburger Gänseleberpasteten versendet werden, überzogen sind, wird zusammengesetzt aus:

	I.	II.
Mennige	52	53
Braunstein	7	5
Ziegelmehl	41	42
	100	100

I ist leichtflüssiger, II strengflüssiger. Die Materialien werden ohne vorhergehende Schmelzung mit Wasser gemahlen und aufgetragen, sodaß die Bildung des Emails erst während des Einbrennens erfolgt.

§. 434.

Aus gemeiner Fayencemasse werden auch die Ofenkacheln verfertigt, worunter man emaillirte Thonplatten versteht, aus welchen man im nördlichen Deutschland die sogenannten Porcellanöfen zusammensetzt. Die Fabrikation solcher Kacheln gehört zu den schwierigsten Aufgaben der Fayencefabrikation; auf der einen Seite ist schon die Herstellung feiner Platten sehr schwierig, auf der andern Seite gehört die Herstellung einer allen Anforderungen entsprechenden Glasur immer noch zu den nicht gelösten Aufgaben. Bei keiner Art von Thongeschirren ist die Beschaffenheit der Glasur so verschieden von der Natur und Zusammensetzung der Masse; bei keiner die Glasur und die Masse so wenig verbunden und verschmolzen als bei der Fayence. Die geringe Adhäsion, die zwischen der Masse und der Glasur stattfindet, läßt sofort nach, sowie die Temperatur sich ändert; die Glasur dehnt sich in der Wärme stärker aus als die Masse, in dessen Folge die Glasur sich entweder ablöst oder doch zerspringt und zum Entstehen der sogenannten Haarrisse Veranlassung giebt. Es liegt nun in der Bestimmung der Ofenkacheln, fortwährendem Temperaturwechsel ausgesetzt zu sein; der angedeutete Uebelstand ist somit nicht wol zu umgehen. Zwar verringert sich der Uebelstand durch den Gehalt der Masse an Kalk (kohlensaurem Kalk), indem derselbe ein Zusammenschmelzen der Masse mit der Glasur bewirkt; es ließe sich sogar ein ziemlich starkes Adhäriren des Emails an die Masse hervorbringen, wollte man den Kalkgehalt der Masse vergrößern. Durch einen zu großen Kalkzusatz wird aber die Kachel brüchig und zu weich, sodaß nichts übrig bleibt, als mit mäßigem Kalkzusatze eine ziemlich feste Masse herzustellen, die aber nichtsdestoweniger nach kurzem Gebrauche Haarrisse zeigt.

In neuerer Zeit hat man die Masse der Kacheln dadurch zu verbessern gesucht, daß man die Masse derselben aus nur wenig kalkhaltigem Material zusammensetzte und dem plastischen Thone dann Mergel und Sand oder Biscuitscherben zusetzte und die Masse dann mit einer dünnen Schicht eines

feinen kalkhaltigen Gemenges überzog, auf welche dann die Glasur aufgetragen wurde. Die Glasur wird wie bei der gemeinen Fayence aus Mennige, Sand, Borar, Soda und Zinnoryd zusammengesetzt [1]).

Die etruskischen Vasen der alten Römer schließen sich der Fayence an, sie sind aus eisenhaltigem, mit Quarz versetztem Thone geformt, nur leicht gebrannt, bald unglasirt, bald mit einer leichtflüssigen Glasur bedeckt. Sie zeichnen sich durch die Schönheit ihrer Formen aus und scheinen mehr zur Zierde und zur Aufbewahrung trockener Gegenstände (Graburnen, Thränenkrüge, Opferschaalen, Lampen, Götterbilder) als von Flüssigkeiten gedient zu haben [2]). Hierher gehört auch die Delftwaare, welche im 17. Jahrhundert von den Holländern geliefert wurde.

§. 435.

Thönerne Pfeifen.

An die Fayencefabrikate schließen sich die thönernen Pfeifen an, deren Fabrikation manches Eigenthümliche darbietet. Man verwendet zu ihrer Fabrikation Pfeifenthon (Bd. II. p. 595), der eine schöne weiße Farbe haben, keine Eisentheile, keinen Sand und keinen kohlensauren Kalk enthalten und sich weißbrennen soll. Ist man genöthigt, einen sich etwas gelblich brennenden Thon zu verwenden, so erzeugt man im Ofen zu einem gewissen Zeitpunkt einen dicken Rauch, dessen Kohlenstoff das Eisenoryd des Thones, von welchem die gelbe Farbe herrührt, zum Theil reducirt, wodurch die gelbliche Farbe zerstört wird.

Der Thon wird durch Schlemmen vom Sand und allen Beimengungen befreit und dann durch Kneten und Schlagen verdichtet; darauf formt man daraus Ballen von 80 — 100 Pfd., welche man bis zur Verarbeitung in feuchten Localen aufbewahrt.

Um die Pfeifen zu formen, wird ein Stück Thon mit einem Brett (dem Roller) auf einem glatten Brette gerollt und dadurch in dünne Walzen (Weller oder Welger, *roll*) verwandelt, welche an dem einen Ende weit dicker als an dem andern sind oder einen Klumpen haben, aus welchem der Kopf der Pfeife (fourneau, *bowl*) gebildet werden soll. Die Walzen werden

[1]) Eine ziemlich ausführliche Beschreibung der Herstellung von Feilner'schen Ofenkacheln findet sich in H. Schwarz: Die Chemie und Industrie unserer Zeit, Bd. I. p. 468 — 476.

[2]) Bezüglich der berühmten murrhinischen Gefäße (vasa murrhina), meist Prachtvasen der Alten, ist es jetzt außer Zweifel, daß die kostbarsten derselben nicht aus Porcellanmasse, sondern aus Flußspath gefertigt wurden.



hierauf getrocknet, bis sie hinlänglich geschmeidig sind, und sodann mit einem starken Draht aus Messing (Weiserdraht, aiguille) bis an den Kopf durchbohrt. Nachdem dies geschehen, legt ein Arbeiter (der Former oder Kastner) die Walze in eine mit Leinöl bestrichene messingene Form, welche einem Pfeifenfutterale gleicht und aus zwei Hälften besteht. Der dicke Theil der Walze kommt in den ausgehöhlten Kopf. Die beiden Hälften der Form werden fest zusammengeschraubt, wodurch der überflüssige Thon aus der Form herausgepreßt und der Stiel der Pfeife rund und gleichförmig wird; darauf zieht man den Weiserdraht etwas zurück und bohrt mit Hülfe eines mit Leinöl bestrichenen Kegels (Stopfer, étampon, *stopper*), welcher genau die Größe der Aushöhlung hat, den Kopf aus, hebt die Pfeife mittelst des Weiserdrahtes aus der Form, befreit sie mit Messern oder Haken von allen Anhängseln und beschneidet sie an der Mündung des Rohres. Alsdann glättet ein neuer Arbeiter (der Tremmer) mittelst einer Glasröhre oder eines Stückes Achat oder Feuerstein. So weit fertig gebildet werden die Pfeifen zuerst auf Trockenbrettern getrocknet und dann gebrannt.

Die Kapseln, in denen die Pfeifen gebrannt werden, haben gewöhnlich die Gestalt hohler Walzen und sind in der Mitte mit einer Lehre versehen, an welcher die Pfeifen (gewöhnlich 12 Dutzend) mit ihren aufgerichteten Stielen pyramidenförmig zusammenstoßen, und werden oben mit einem Ring geschlossen. Häufig sind auch die Kapseln längliche Thonkästen, in welche die zu brennenden Pfeifen abwechselnd mit Lagen von Pfeifenscherben gelegt werden, damit sie sich nicht werfen. Zuweilen brennt man auch die Pfeifen ohne Kapseln. In den niederländischen Pfeifenfabriken besitzt der Brennofen die Gestalt eines Backofens. Anstatt des Bodens ist ein Rost vorhanden, unter welchem das Feuer brennt; auf dem Roste befinden sich die mit Pfeifen gefüllten und mit Deckeln verschlossenen Kapseln. Im Gewölbe und an zwei Seiten ist der Ofen mit Zuglöchern versehen. In 14 Stunden sind die Pfeifen gargebrannt. In großen Oefen brennt man gewöhnlich 5000 Stück auf einmal.

In Hannöverisch-Minden bedient man sich zum Brennen der Thonpfeifen eines viereckigen, etwa 4—5 Fuß hohen Ofens, der unten mit einem durchlöcherten Gewölbe versehen ist, unter welchem auf einem thönernen Roste das Holz brennt. Auf dem Gewölbe liegt eine mit Sand bestreute Thonplatte mit erhabenem Rande, auf welcher die lufttrockenen Pfeifen kreuzweise übereinandergelegt und so hoch geschichtet sind, daß der Ofenrand nur noch einen Daumen breit über den Pfeifen hervorragt. Nachdem der Ofen so vorgerichtet ist, werden die Pfeifen mit Papierbogen bedeckt, welche auf der innern Seite mit Pfeifenthon bestrichen sind. Das Feuer zerstört nun das

Papier, brennt aber die zurückbleibenden Thonbogen zu einer Art Muffel, welche die Pfeifen hinlänglich vor der nachtheiligen Einwirkung des Rauches bewahrt.

Um den Pfeifen an der Spitze die Porosität zu benehmen, in deren Folge sie an den feuchten Lippen haften, reibt man sie an der Spitze mit einer Mischung von Seife, Wachs und Leimwasser ein.

§. 436.

Kühlkrüge oder Alcarrazas.

Zu den nicht glasirten thönernen Gefäßen gehören die Kühlkrüge oder Alcarrazas; sie haben eine vasenähnliche Gestalt, sind gewöhnlich 1$^1/_2$ Fuß hoch und haben die Bestimmung, Flüssigkeiten, besonders Wasser, abzukühlen. Füllt man ein solches Gefäß mit Wasser, so sickert ein Theil der Flüssigkeit durch die Poren der Wände und verdunstet an der äußeren Fläche. Die zur Verdunstung nöthige Wärme wird theilweise dem Wasser in dem Gefäße entzogen, wodurch die Temperatur desselben um mehrere Grade sinkt. Nach Sallior sollen sie eine Abkühlung von 15° bewirken, in Sèvres angestellte Versuche ergaben nur eine Abkühlung von 3—5°. Die Porosität dieser Gefäße wird theils durch schwaches Brennen, theils durch Beimengung von Substanzen, die beim Brennen zerstört werden, theils auch durch Zusatz von Kochsalz, das nach dem Brennen ausgelaugt wird, hervorgebracht. In Frankreich stellt man diese Kühlkrüge unter dem Namen Hydrocérames dar. Im englischen Handel kommen Wein- und Butterkühler (aegyptian wine and butter cooler) vor, deren Masse aus blos verglühtem Thone, der sich sehr porös brennt, besteht. Die Gefäße werden vor dem Gebrauche $^1/_2$ Stunde lang unter Wasser gestellt, um sie völlig damit ansaugen zu lassen.

Die Kühlkrüge sind in den warmen Ländern seit langer Zeit bekannt und sehr wahrscheinlich in Ostindien viel länger als in Aegypten, Spanien und der Türkei. Bei den Seefahrern führen sie die Namen Gargouletten (leichte Flaschen), bei den Aegyptern Kolles, bei den Spaniern Alcarrazas; in allen Theilen der Levante werden dieselben Baldaques und auf den französischen Colonien Canaris genannt. Die Kühler sind in China, Persien, Syrien, Kleinasien und Aegypten ebenso allgemein als bei den orientalischen Seefahrern in Gebrauch, und wahrscheinlich wurden sie durch die Araber nach Spanien verpflanzt. Die große Thonwaarenfabrik zu Kenneh in Oberägypten liefert Kühler für das ganze Land. Eines der Mitglieder der gelehrten Commission, welche die Expedition unter Bonaparte nach Aegypten begleitete,

hat den zu den Kühlern verwendeten mergelartigen Thon nach Frankreich gebracht, worauf Fourmy ähnliche Gefäße herstellte. In Bengalen bereitet man Kühlgefäße aus dem Schlamme des Ganges.

Die Verfertigung dieser Kühler ist in Deutschland, so viel bekannt, noch nicht eingeführt, obgleich diese Gefäße einen guten Absatz gewähren würden.

Das gemeine Töpfergeschirr.

§. 437.

Das gemeine Töpfergeschirr (poterie commune, *coarse pottery*) hat bekanntlich die Bestimmung, zu Zwecken der Kochkunst und der Haushaltung, namentlich den minder wohlhabenden Klassen zu dienen; es ist daher Wohlfeilheit die hauptsächlichste Rücksicht, die bei der Herstellung dieser Art Thonwaare zu nehmen ist. Aus diesem Umstande ergiebt sich, daß je nach den localen Verhältnissen ganz verschiedene Thonarten und zwar besonders diejenigen angewendet werden, die leicht und in der Nähe zu haben sind, daher die vorherrschende Benutzung von Töpferthon und Thonmergel, wo man nicht über bessere Thonsorten verfügen kann. Für die sogenannte Weißtöpferei, welche die Herstellung von gewöhnlichem Küchengeschirr zur Aufgabe hat, wendet man gewöhnlich den gemeinen Töpferthon an, für die Brauntöpferei, zu welcher das Bunzlauer und Waldenburger Geschirr gehört, benutzt man dagegen einen ziemlich feuerbeständigen Thon.

Die in der Natur vorkommenden Thonarten sind in der Regel zu fett, als daß sie allein und ohne Zusatz einer anderen Substanz zur Herstellung der Töpferwaare benutzt werden könnten. Man findet zwar zuweilen deren, die sich nach dem Durchtreten und Durcharbeiten im natürlichen Zustande verarbeiten lassen; diese Thone, die im Allgemeinen selten vorkommen, enthalten schon an und für sich Sand oder eine andere magere Substanz. Wo derartige Thone nicht vorkommen, ist man genöthigt, zu dem Thon Sand zu setzen, welcher den Zusammenhang der Thontheilchen unter einander verhindert. Außer dem Sand wendet man hierzu an Feuerstein, Kreide, Chamotte und Steinkohlenasche.

Der Töpferthon kommt in Ballen von 12—15 Zoll Länge und 7—8 Zoll Breite und Höhe und einem Gewichte von etwa 40 Pfd. aus den Gruben in Keller oder auf Tennen, in welchen man den Thon auf dem erforderlichen Feuchtigkeitsgrad erhält. Nach einiger Zeit tritt eine Art Fäulniß des Thones (vergl. Bd. II. p. 619) ein, in deren Folge der Thon an Plasticität gewinnt. Nachdem der Thon auf diese Weise vorbereitet worden

ist, schneidet man ihn mit Hülfe der Thonschneide in dünne Scheiben und Stücken. Letztere besteht aus einer Art von schrägem Bock, an dessen höchstem Ende ein eiserner Bolzen eingeschraubt ist, in welchem sich ein langes, breites, mit einem Heft versehenes Messer befindet; indem man das Messer an diesem Hefte auf- und abhebt und das Messer gegen den Bock herabdrückt, läßt sich eine große Druckkraft ausüben. Der in dem Thon sich häufig in Gestalt kleiner Nieren findende Schwefelkies wird während des Thonschneidens sorgfältig entfernt, da seine Gegenwart einen nachtheiligen Einfluß auf die Qualität der herzustellenden Geschirre ausübt; bei der ersten Einwirkung der Wärme zersetzt er sich und hinterläßt, dort in der Geschirrmasse, wo er sich befand, entweder ein Loch oder eine poröse Stelle, welche nicht nur die Haltbarkeit der Wände der Geschirre beeinträchtigt, sondern auch den Flüssigkeiten in so hohem Grade gestattet durch die Poren zu dringen, daß die Geschirre dadurch unbrauchbar werden. Auf der andern Seite verändert die durch Verbrennung des Schwefelkieses sich entwickelnde schweflige Säure die meist bleihaltige Glasur und macht dieselbe glanzlos und rauh. Andere Vorrichtungen zum Zerkleinern des Thons (Thonschneidemaschinen) werden wir bei Gelegenheit der Beschreibung der Ziegelfabrikation kennen lernen.

Häufig müssen zur Erlangung eines guten Thones mehrere Thone mit einander gemischt werden. Die Erfahrung überhaupt lehrt den Töpfer, in welchen Verhältnissen Thon und Sand mit einander gemischt werden müssen, damit die aus der Mischung hergestellten Geschirre nicht zu sehr schwinden und beim Brennen nicht reißen. Die Mischung des Thons mit dem Sand geschieht häufig in dem Verhältniß von

4 Volumen Thon
2 „ Sand,

doch lassen sich begreiflicherweise hierüber keine bestimmten Vorschriften geben, da die Menge des zuzusetzenden Sandes von der Beschaffenheit des angewendeten Thones und von der Art des herzustellenden Geschirres abhängig ist. Das innige Mengen des Thones mit dem Sand geschieht theils durch Treten, theils auch durch Maschinen. Vor dem Verarbeiten wird das Gemenge noch zur Entfernung von Steinen und Luftblasen mit den Händen durchgearbeitet oder mit einem Streichholz gestrichen.

§. 438.

Das Töpfergeschirr wird auf der Drehscheibe geformt, der gedrehte Gegenstand wird von der Scheibe entfernt, lufttrocken gemacht und dann glasirt. Die gegenwärtig übliche Bleiglasur war den Alten unbekannt. Die Geschirre

der alten Römer waren innen mit Pech überzogen, damit die Flüssigkeit die Wände nicht durchdringe. In Italien war schon zur Zeit des mehrfach erwähnten della Robbia (geb. 1388) die Schmelzmalerei auf glasirte Töpferwaare bekannt und Albert von Vollstädt (1193—1280) erwähnt schon des Glasirens mit Mennige. Diese Verfahrungsart wurde aus Italien nach Frankreich und von da nach Deutschland und England gebracht.

Die Masse des gewöhnlichen Töpfergeschirres ist fast nie weiß oder gelblich, sondern meist braunroth, die Glasur nie wie Email, sondern stets durchsichtig und zwar theils zufällig, theils absichtlich gefärbt. Da die in Frage stehenden Thonwaaren theils in Folge der Leichtschmelzbarkeit ihrer Masse, theils auch zur Verminderung der Productionskosten bei schwachem Feuer gebrannt werden, so muß die Glasur entsprechend leichtflüssig sein. Eine solche Substanz ist nun die Bleiglasur, ein Thonerde-Bleiglas, welches in den meisten Gegenden Deutschlands aus Bleiglanz (Glasurerz, alquifoux) und Lehm (Thon und Sand) zusammengesetzt ist. Die Materialien werden auf einer Handmühle mit Steinen (Glasurmühle), von ähnlicher Construction wie die Getreidemühle, fein gemahlen und gemengt. Die Gewichtsverhältnisse von Glasurerz, Thon und Sand richten sich nach der Masse der Geschirre und nach andern Umständen, so daß hierüber keine speciellen Vorschriften gegeben werden können. Als Beispiel seien folgende Zusammensetzungen angeführt:

I.		II.		III.	
Glasurerz	75	Glasurerz	70	Glasurerz	65
Weißer Sand	20	Eisenoxydhaltiger Sand	30	Eisenoxydhaltiger Sand	30
Thon	5		100	Kreide	5
	100				100

Während des Brennens wird der Bleiglanz geröstet, der Schwefel entweicht als schweflige Säure, und das durch Rösten entstandene Bleioxyd tritt mit der Kieselerde und der Thonerde des Lehmes (oder eines Gemenges von Sand und Thon) zu kieselsaurer Bleioxyd-Thonerde zusammen. Wegen des großen Eisenoxydgehaltes des Lehmes oder Sandes ist diese Glasur stets gefärbt. In Frankreich wird der Bleiglanz häufig durch Mennige oder Bleiglätte ersetzt, so besteht z. B. die Glasur auf den pariser Töpfergeschirren aus

gewöhnlichem Lehm von Arcueil	29 Th.
Bleioxyd	71 „

Wenn man nicht einen zur Glasur sich eignenden Lehm zur Verfügung hat, so mischt man einen Glasursatz aus:

Mennige oder Bleiglätte	70
plastischem Thon	16
Sand von Belleville	14

Häufig färbt man die Glasuren, so erhält man z. B.:

Grün mit

Bleiglätte	9
Sand	5
Kochsalz	2
Kupferasche	20

Meergrün mit

Bleiglätte	12
Sand	13,5
Kupferasche	1
Smalte	0,5

Gelb mit

Bleiglätte	12
Sand	6
Schwefelantimon	1,5

Roth mit

Bleiglätte	12
Sand	9
Eisenvitriol	2

Blau mit

Bleiglätte	12
Sand	9
Kochsalz	4
Smalte	1,5

Schwarz mit

Bleiglätte	15
Sand	10
Braunstein	4
Kupferasche	0,5

Das Glasiren der lufttrocknen Waare geschieht auf dreifache Weise, entweder durch Eintauchen oder durch Begießen oder durch Bestauben. Durch Eintauchen (Bd. II. p. 633) lassen sich ohne Gefahr für das Geschirr nur verglühte Gegenstände glasiren; stände auch diesem Verfahren die Nothwendigkeit des vorläufigen Verglühens im Wege, so ist es doch aus Rücksichten für die Arbeiter nicht zu empfehlen, weil dabei die Hände mit der bleihaltigen Glasur in Berührung kommen. Darum wendet man häufig die Methode des Begießens zum Glasiren der Thongeschirre an. Soll ein Geschirr durch Bestauben glasirt werden, so taucht man es zuerst in eine Schlempe aus fettem Thon und übersiebt es dann mit dem feingemahlenen Glasursatze; dieses Verfahren ist für den Glasurarbeiter von größtem Nachtheil, weil dabei das Einathmen von Bleitheilchen nicht umgangen werden kann. Damit das Geschirr nicht an die Unterlage anschmelze, muß die Glasur am äußern Boden der Geschirre sorgfältig entfernt werden.

§. 439.

Wenn das Bleioxyd im richtigen Verhältniß zur Kieselerde des Thons oder Lehms angewendet wurde, so ist das entstehende Bleiglas in den gewöhnlichen, in der Haushaltung vorkommenden organischen Säuren nicht löslich und die Bleiglasur durchaus zu empfehlen. Ist hingegen ein Theil des Bleioxydes mit der Kieselerde nicht gehörig verbunden, so kann der Fall eintreten, daß ein Theil des Bleies sich schon im heißen Essig löst. So hat Erlenmeyer bei der Untersuchung von Glasur verschiedener Arten von Thongeschirr gefunden, daß die Mengen auflöslichen Bleioxydes in der Glasur des Töpfergeschirres nicht immer so unerheblich sind, als man bisher ge-

glaubt hat, und daß schon sehr verdünnter Essig dessen Lösung bewirkt. Die Benutzung von mit solcher Glasur versehenem Geschirr ist offenbar nicht unbedenklich. Obwol es wünschenswerth wäre, eine wohlfeile bleifreie Bleiglasur herzustellen, welche die Vorzüge der Bleiglasur hätte, so ist doch nicht zu verkennen, daß die Nachtheile der Bleiglasur häufig zu grell geschildert worden sind. Alle Nachtheile würden vollkommen verschwinden, wenn der Töpfer seine Waare, die er unvollkommen gebrannt aus dem Ofen zieht, nicht in den Handel brächte, sondern erst nochmals brennte, oder durch zweckmäßigere Construction der Brennöfen in den Stand gesetzt wäre, den ganzen Einsatz oder doch den größten Theil desselben vollkommen zu brennen, dann endlich, wenn der Töpfer bei der Zusammensetzung der Bleiglasur rationell verführe [1]).

Es ist in neuerer Zeit die Zinkblende ZnS als Glasurerz anstatt des Bleiglanzes in der Töpferei empfohlen worden und zwar in Gestalt folgender Mischung:

Glaubersalz	22
Zinkblende	5
Sand	20

Die beim Schmelzen dieses Satzes stattfindende Reaction ist folgende:

Zinkblende	ZnS	geben	Zinkoxyd	ZnO
Glaubersalz	$3\,NaO, SO_3$		schweflige Säure	$4\,SO_2$
			Natron	$3\,NaO$

Die schweflige Säure entweicht und das Zinkoxyd-Natron tritt mit der Kieselerde des Sandes und der Thonerde der Masse zu einem zinkhaltigen Glase zusammen. Ob dasselbe die erforderliche Leichtflüssigkeit besitzt, um die übliche Bleiglasur zu ersetzen, muß erst durch Versuche festgestellt werden [2]).

Unter den vielen Vorschriften zu bleifreier Glasur führen wir folgende an:

Leibl's Wasserglasglasur. Man mengt 100 Th. syrupdicke Wasserglaslösung mit Kalkmilch, welche 5—6 Th. Kalk enthält und dampft die Flüssigkeit unter Umrühren zur Trockne ab. Der Rückstand bildet nach

---

[1]) Literatur über Bleiglasur: Ebell, Bleiglasur des irdenen Kochgeschirres, Hannover 1794; Westrumb, Ueber die Bleiglasur der Töpferwaaren, Hannover 1793; Schmitz, im bayer. Kunst- und Gewerbeblatt, 1834, Heft III. p. 46; Lampadius, Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie XII. p. 192; XVI. p. 36; Knapp, Handwörterbuch der Chemie, Bd. III. p. 611; Erlenmeyer, Dingl. Journal CXLIV. p. 390 und Wagner's Jahresbericht 1857 p. 210.

[2]) Vielleicht läßt sich zur Herstellung der Zinkglasur auch ein Doppelwasserglas, entstanden durch Mischen von gewöhnlicher Wasserglaslösung mit einer alkalischen Lösung von Zinkoxyd in Aetznatron, anwenden.

dem Mahlen und Sieben die Hauptmasse der Glasur. Die zu glasirenden Geschirre werden nun in Wasserglaslösung getaucht und dann jene Glasurmasse darauf gesiebt. Ist die Glasurmasse eingetrocknet, so wird auf's Neue Wasserglaslösung darüber gegossen, wodurch der Ueberzug nach dem Trocknen so fest wird, daß er nicht mit der Hand abgerieben werden kann. Die so vorbereiteten Geschirre werden gebrannt und bedürfen keines stärkeren Feuers, als die mit gewöhnlicher Bleiglasur versehenen. Man kann auch gepulvertes leichtflüssiges Glas aus:

100 Th. Quarzpulver,
80 „ Potasche oder 70 Th. Soda,
10 „ Salpeter oder 8 Th. Chilisalpeter
20 „ gelöschtem Kalk

mit Wasserglaslösung auftragen und einbrennen. Diese Glasur ist äußerst haltbar und widersteht den Säuren fast ebenso wie gewöhnliches Glas.

In Kirchenlamitz (Kreis Oberfranken des Königreichs Bayern) wendet man nach H. Reinsch [1]) zum Glasiren eine Hohofenschlacke an, welche aus

Kieselerde	65,00
Kalk	12,35
Magnesia	2,56
Kali	2,00
Thonerde	8,00
Eisenoxydul	5,00
Manganoxydul	4,50

besteht. Man stößt diese Schlacke zuerst in einem Granitmörser zu Pulver, mahlt dieses auf einer Glasurmühle mit Wasser und überzieht damit die Töpfe wie gewöhnlich durch Umherschwenken. Die Töpfe, welche mit reiner Schlackenglasur versehen sind, kommen zunächst des Schürloches zu stehen, da die Schlackenglasur etwas schwerer schmelzbar ist als die Bleiglasur; hierauf kommt ein zweiter Satz Töpfe, welcher mit einer Mischung von Bleiglasur mit Schlacken glasirt worden, und in dem letzten Satze der Töpfe an und in dem Schlote, wo die Hitze am schwächsten ist, wird die Bleiglasur nur mit wenig Schlackenglasur vermischt. Die reine Schlackenglasur erscheint nach dem Einbrennen schön dunkelgelb, hart und frei von Blasen. Leider kann diese Glasur wegen ihrer Strengflüssigkeit nur auf Geschirre von ziemlich feuerfestem Thone Anwendung finden.

§. 440.

Die mit Glasur versehenen Geschirre werden nun in den Brennofen eingesetzt und gebrannt. Der Ofen ist in den meisten Gegenden ein liegender,

[1]) H. Reinsch, Journ. f. prakt. Chemie XXV. p. 106.

etwa 7 — 8 Fuß hoher, 20 — 30 Fuß langer Flammenofen mit einem Tonnengewölbe. An dem einen Ende befindet sich der Feuerkasten, an dem andern der Schornstein. Die Feuerkammer ist von dem eigentlichen Ofen durch eine vielfach durchbrochene Mauer aus Ziegelsteinen getrennt. Die zu brennenden Geschirre werden ohne Kapseln der Einwirkung des Feuers ausgesetzt. Nach der Feuerung hin kommen die Geschirre auf fußhohe Unterlagen (Brennscherben), weiter nach einwärts stellt man sie auf die mit Sand bestreute Ofensohle. Zuerst macht man schwaches Feuer und verstärkt es nur allmälig. Das Vorfeuer währt 11 — 12 Stunden, das Scharffeuer 4 — 5 Stunden. Etwa 18 — 24 Stunden nach beendigtem Brennen können die gebrannten Geschirre aus dem Ofen entfernt werden. Erlenmeyer hat neuerdings mit vielem Rechte darauf aufmerksam gemacht, wie sehr die gewöhnlichen Brennöfen der Töpfer der Vervollkommnung bedürfen. Da die Flamme vom Feuerherd aus nach dem Schornstein zu steigen strebt, so können nur diejenigen Geschirre, welche direct von der Flamme getroffen werden, die zum Brennen erforderliche Temperatur erfahren, während alle andern Geschirre nur durch strahlende und etwas auch durch geleitete Wärme erhitzt werden. Da nun in einem solchen Ofen die Hitze nicht gleichmäßig ist, so ist auch ein gleichförmiges Brennen der Geschirre, ferner eine gleichmäßige Herstellung der Glasur von vornherein nicht ausführbar. Um auch die weniger vortheilhaft gestellten Gefäße gar zu brennen, muß der Ofen noch im Gange bleiben, wenn die günstiger gestellten längst hinlänglich gebrannt sind. Diese werden dann leicht überbrannt, d. h. die Glasur zieht sich an einzelnen Stellen zusammen und an andern verschwindet sie ganz, sodaß die Gefäße ein netzartiges Ansehen bekommen. Weit zweckmäßiger sind darum runde Oefen mit mehreren (vier bis fünf) Feuerungen; bei derartigen Oefen findet bei geringerem Brennmaterialverbrauch nicht nur ein gleichmäßiges Brennen statt, sondern man hat auch noch den Vortheil, daß in der obern Etage die Waaren ohne besondern Aufwand von Brennmaterial verglüht werden können. Die gebrannten Geschirre sind, sowie sie den Ofen verlassen, verkäufliche Waare.

Die Steine aus Thon.

§. 441.

Allgemeines.

Die Fabrikation der gebrannten Steine aus Thon beschäftigt sich mit der Herstellung von Backsteinen (Mauerziegel, Mauersteine, Backsteine,

briques, *bricks*), Dachsteinen (Dachziegel, tuiles, *tiles*) und Pflasterziegeln (Fließen, carreaux). Nicht zu verwechseln mit den Backsteinen sind die in mehreren Gegenden gebräuchlichen, nicht gebrannten, sondern nur an der Luft getrockneten Ziegel, welche zu Mauerwerk verwendet und Lehmpatzen (Luftsteine, ägyptische Ziegel) genannt werden. Daß diese Lehmpatzen nicht die Festigkeit und Dauer der gebrannten Ziegel haben können, liegt auf der Hand, dennoch sind sie dort, wo es an Brennmaterial gebricht, ein für das Bauwesen sehr wichtiger Gegenstand; in einzelnen Gegenden benutzt man die Lehmpatzen zur Aufführung von Viehställen und erneuert dieselben häufig, um den mit thierischen Stoffen imprägnirten Lehm als vorzügliches Düngematerial zu benutzen.

Zur bessern Uebersicht theilen wir das Kapitel, das von der Fabrikation der Backsteine handelt, in fünf Abschnitte, deren erster das zur Herstellung der Steine geeignete Material betrachtet, die übrigen vier Abschnitte handeln:

2) von der Bearbeitung des Thones,
3) von dem Streichen der Ziegel,
   α) mit der Hand,
   β) mit Hülfe von Maschinen,
4) von dem Trocknen der Ziegel,
5) von dem Brennen derselben.

Unter Terracottawaaren versteht man in der weitern Bedeutung des Wortes gebrannte, unglasirte Gegenstände von gelb- oder rothgebranntem Thone, demnach auch die Ziegel- und Backsteine; im engern Sinne braucht man dagegen nur den Namen Terra cotta, um zu Bildwerken und Bauornamenten (Thurmspitzen, Spitzbogenfenster, Portalverzierungen, Kreuzblumen, Rosetten ꝛc.) bestimmte gebrannte Thongegenstände zu bezeichnen. Vor dem gehauenen Steine haben sie den Vorzug der mechanischen Vervielfältigung des künstlerischen Entwurfes durch bloße Handarbeit, und da sie hohl gefertigt werden, weit größere Leichtigkeit voraus.

Nicht in diese Abtheilung gehören die künstlichen Steinmassen, welche entweder aus Cäment (Bd. II. p. 512) oder aus Sand, Thon, Feuersteinpulver unter Mitwirkung von Wasserglas hergestellt werden.

§. 442.

Das Ziegelmaterial.

Nicht jeder Thon eignet sich zur Herstellung von Ziegeln, doch können gewisse Sorten, die an sich nicht dazu taugen, durch eine zweckmäßige Zube-

reitung brauchbar gemacht werden. Obgleich man schon in den meisten Fällen aus der äußeren Beschaffenheit einer Thonart auf deren größere oder geringere Anwendbarkeit zur Herstellung von Backsteinen einen Schluß ziehen kann, so ist es doch nothwendig, daß man Ziegel daraus formt und dieselben dann in einem bewährten Ziegelbrennofen brennt. Hierbei ist nicht zu übersehen, daß die Probeziegel an verschiedene Stellen des Ofens gebracht werden müssen, um das Verhalten derselben bei den verschiedenen Temperaturen des Ofens genau kennen zu lernen, da die Temperatur, bei welcher die Backsteine gebrannt werden müssen, von der Zusammensetzung des Lehms abhängig ist. Wo man die Wahl zwischen mehreren Thonarten hat, wird man natürlich stets jene wählen, welche dem Feuer am besten widersteht, die als nothwendig erscheinende Wohlfeilheit des Materials zwingt indessen die Fabrikanten von Backsteinen, häufig dasjenige Material zu wählen, das am leichtesten und am billigsten zu beschaffen ist. Es lassen sich aus sehr verschieden zusammengesetzten Thonen, namentlich was ihren Gehalt an kohlensaurem Kalk betrifft, Backsteine von der erforderlichen Beschaffenheit herstellen, vorausgesetzt, daß man beim Brennen die zweckmäßigste Temperatur anwendete. Soll überhaupt ein Thon sich zur Fabrikation von Backsteinen eignen, so müssen die daraus hergestellten Steine folgende Eigenschaften haben:

a) die Backsteine müssen während des Brennens ganz bleiben und dürfen sich weder verziehen noch Risse bekommen. Das Schwinden soll vom lufttrocknen Zustande bis zum fertig gebrannten Ziegel nicht mehr als 4 Proc. höchstens betragen; zu starkes Schwinden und Reißen zeigt einen zu hohen Thongehalt an;

b) sie müssen genügende Festigkeit besitzen, um die Erschütterung beim Transport, ohne zu zerbrechen, zu ertragen und dem Druck der über ihnen liegenden Mauerschichten zu widerstehen;

c) sie sollen nicht zu schwer sein, um nicht durch ihr zu großes Gewicht die Tragfähigkeit des Mauerwerkes, zu dem sie verwendet werden, zu vermindern; sie sollen sich ferner behauen lassen, ohne zu zerbröckeln;

d) sie sollen den erforderlichen Grad von Porosität haben, um gegen den Mörtel die gehörige Adhäsion zu zeigen und aufgenommene Feuchtigkeit durch Verdunstung schnell wieder abzugeben;

e) sie sollen endlich einen hellen Klang besitzen, nicht abfärben, unter dem Einflusse von Frost und Feuchtigkeit nicht zerbröckeln und bei trockner Witterung nicht mit Salzen beschlagen.

Daß die chemische und mechanische Analyse (vergl. Bd. II. p. 596) das beste Mittel abgiebt, um über die Tauglichkeit eines Thones zur Ziegelfabrikation zu entscheiden, ist aus dem früher Angeführten ersichtlich. Hier sei

nur erwähnt, daß derjenige Thon den Vorzug verdient, welcher nur geringe Mengen von kohlensaurem Kalk enthält. Ein sehr geeigneter Ziegelthon aus der Gegend von Grünenplan enthält nach Otto 0,66 Proc. kohlensauren Kalk, 4,5 Proc. Eisenoxyd, 4,5 Proc. in Salzsäure lösliche Thonerde, 86,5 Proc. Thon und Sand und etwa 4 Proc. Wasser. Ein Ziegelthon, welcher viel kohlensauren Kalk enthält, läßt sich zwar bei einer weit niedrigern Temperatur, demnach mit geringerem Brennstoffaufwand brennen; den so erhaltenen Steinen geht indessen die erforderliche Festigkeit und Dauerhaftigkeit ab. Nicht selten kommen ferner im Thon vor: Glimmer, Feldspath, Eisenoxydhydrat, phosphorsaures Eisenoxyd, nebst vegetabilischen Ueberresten. Wenn diese Stoffe nicht in zu großer Menge und gleichmäßig vertheilt in dem Thon vorkommen, so sind sie nicht nachtheilig. Glimmer und Feldspath, sowie Eisenoxyd wirken als Flußmittel und sind daher bis zu einem gewissen Grade eher nützlich als schädlich, weil sie das Zusammensintern der Masse beim Brennen befördern. Kieselgerölle, gröbere Stücken von kohlensaurem Kalk und Gypskrystalle sind der Anwendbarkeit eines Ziegelthones sehr hinderlich; die Gerölle zersprengen den durch das Brennen hart gewordenen Backstein, da sie ihr Volumen vergrößern, während der Thon sich zusammenzieht. Kalknieren und Gypskrystalle wirken noch nachtheiliger, da diese beim Brennen ihr Volumen verkleinern, daher später durch Anziehung von Kohlensäure und Wasser an Volumen beträchtlich zunehmen und dadurch den Mauerstein sprengen. Schwefelkies macht den Thon zur Fabrikation von Backsteinen ungeeignet, da das Eisensulfuret, welches nach dem Brennen in den Steinen enthalten ist, an der Luft in Eisenvitriol übergeht, der in kurzer Zeit auswittert und dadurch den Stein mürbe macht.

In den Niederlanden, in der Themse oberhalb London, an den Mündungen des Ganges und des Nils, verwendet man den Flußschlamm, der sich in der Nähe der Mündungen in den Flüssen und namentlich an den Stellen, wo Ebbe und Fluth aufhören wirksam zu sein, absetzt und dort zur Bildung der Delta Veranlassung giebt, als Material für die Fabrikation von Backsteinen. In Holland und in London wird dieser Schlamm (in Holland pannebakkers aarde genannt) durch Baggern vom Grunde des Wassers heraufgeholt und zu Steinen verarbeitet.

§. 443.

Die Vorbereitung des Thones.

Das Ausgraben des Thones aus den Thongruben erfolgt am zweckmäßigsten im Sommer oder Herbst bei guter Witterung, weil zu dieser Zeit

der Thon meist weniger feucht und schwer und deshalb mit geringeren Kosten zu fördern ist. Der ausgegrabene Thon wird in einer nicht zu hohen Schicht ausgebreitet, und wenn es die Umstände erlauben, 1—2 Jahre im Freien liegen gelassen, damit Feuchtigkeit und Wärme, namentlich auch Frost auf ihn einwirken. Sehr vortheilhaft ist es, wenn er gehörig durchfriert und dann wieder aufthaut, da dadurch der Thon sehr aufgelockert wird. Der den atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt gewesene und wiederholt durchgearbeitete Thon wird nun eingesumpft. Zu diesem Zwecke bringt man denselben in Gruben von etwa 12 Fuß Länge, 6 Fuß Breite und 4 Fuß Tiefe und übergießt ihn mit so viel Wasser, daß dasselbe etwa 2 Zoll drüber steht. Hier läßt man ihn mit Wasser sättigen und rührt ihn wiederholt um, wobei man von Zeit zu Zeit Wasser hinzugießt. Sobald der Thon gehörig weich geworden ist, beginnt man mit dem Durchtreten auf dem neben dem Sumpfe (fosse) befindlichen, gedielten und mit Rändern eingefaßten Tretplatz. Es wird zuerst eine 3—4 Zoll hohe Schicht Thon auf den Tretplatz gebracht und diese von den Arbeitern mit den Füßen durchtreten, wobei harte Körper, wie Kieselgerölle und Kalknieren, aus dem Thon entfernt werden; von Zeit zu Zeit wird die Masse umgeschaufelt und mit Wasser begossen. Auf die erste Schicht kommt eine zweite, auf letztere eine dritte u. s. f., bis endlich die Dicke der Schicht das Durchtreten unmöglich macht. Hier geschieht auch bei zu fettem Thon das Vermengen mit Sand, eine Arbeit, die, wenn es irgend möglich ist, umgangen werden muß, da sie das Fabrikat vertheuert. Am vortheilhaftesten ist es, wenn man neben zu fettem Thone einen mageren hat und diese beiden durch Durchtreten mit einander vermengt. Einen zu mageren Thon kann man, wenn man keinen fetten Thon zur Verfügung hat, durch Schlämmen von einem Theile seines Sandes befreien und ihn dadurch geeignet zur Backsteinfabrikation machen. Dieses Schlämmen geschieht auf zweierlei Weise. Nach der einen Art rührt man den Thon in der Sumpfgrube mit Wasser zu einer Art Schlempe an und läßt diese eine kurze Zeit in der Grube ruhig stehen, damit ein Theil des Sandes sich absetze, darauf bringt man den oberen thonigen Theil in eine andere Sumpfgrube und entfernt den sandigen Bodensatz aus der ersten Grube. Nach einem andern Verfahren bringt man den mageren Thon nach und nach in einen hölzernen Kasten, welcher an der Vorderseite mit Zapfenlöchern in verschiedener Höhe versehen ist, rührt den Thon durch Umrühren mit Wasser zu einem recht dünnen Brei an und läßt ihn sodann, je nachdem der dem Lehm beigemengte Sand gröber oder feiner ist, 2—5 Minuten ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit öffnet man nach und nach die Zapfen und läßt das Thonwasser langsam in die

Grube laufen, in welcher nach der Verdunstung des Wassers ein von Sand gereinigter, brauchbarer Thon zurückbleibt.

In London und überhaupt in England, wo die Backsteine fast das ausschließliche Baumaterial sind und die Häuser von außen sehr selten einen Abputz bekommen, reinigt man den Thon auf das sorgfältigste. Die den Alluvialablagerungen entnommenen Massen, welche in dem Becken von London über dem sogenannten London-clay liegen, werden durch einfache Schlämmvorrichtungen von beigemengten Feuer- und Kieselsteinen, Kalknieren u. s. w. befreit und nach Umständen mit Steinkohlencindern (ein Gemenge von kleinen Koksstückchen und Asche) oder mit Sand vermischt, angewendet.

Das Treten des Thones wird gegenwärtig häufig durch Knetmaschinen und Schlämmvorrichtungen ersetzt. Eine der einfachsten und bewährtesten Schlämmmaschinen ist die von Henschel in Cassel, bei welcher der Thon in einen hölzernen bedeckten Trog, in dessen Axe sich eine mit Rührarmen versehene Welle befindet, mit Wasser gegeben wird; durch die Bewegung der Welle zerdrücken die Arme den Thon und zertheilen ihn in dem Wasser zu einer Schlempe, welche man nun durch ein Sieb laufen läßt. Zuweilen bedient man sich zum Vorbereiten des Thones auch eines mit Steinen belasteten Karrens, dessen breite Räder von ungleichem Durchmesser sind und welcher auf der Trettenne von zwei außerhalb derselben an einen Schwenkbaum gespannten Pferden herumgezogen wird. Indem die Räder des Karrens den Thon durchschneiden, wird derselbe gehörig durchknetet. Ein ganz verschiedenes Princip liegt der Thonpresse zu Grunde, welche einen festgebauten Kasten mit durchlöcherter oder gitterartiger Wand enthält; man füllt diesen mit nassem Thon und treibt dann mit Hülfe eines hineingepreßten Stempels den Thon durch die engen, aber zahlreichen Wandöffnungen heraus, wobei alle gröberen Unreinigkeiten im Innern zurückgehalten werden. Diese Operation erfordert sehr große Kraft, zeigt sich aber höchst wirksam und hat deshalb zur Construction mehrerer etwas verschiedener Maschinen Veranlassung gegeben. Auf diesem Princip beruht z. B. die Thonreinigungsmaschine von Sulzer in Winterthur.

§. 444.

Das Streichen der Ziegel.

Das Streichen der Ziegel (Backsteine) mit der Hand (façonnage des briques à la main) ist eine sehr einfache Arbeit. Man wendet hierzu Formen von Holz oder von Gußeisen an, welche aber wegen des Schwindens der Backsteine beim Trocknen und Brennen größer sein müssen als die herzustellenden Steine. Fig. 185 zeigt die obere Ansicht (B) und den Durchschnitt (A)

einer gewöhnlichen Form. Bisweilen giebt man den Formen eine solche Breite (Fig. 186), daß man darin zwei Steine auf einmal formen kann, obgleich diese Art Formen weniger bei Mauersteinen als bei Fließen Anwendung findet. Der Arbeiter wirft einen Ballen Thon in die mit Sand bestreute Form, drückt denselben in die Form recht dicht ein, damit die Ecken gehörig ausgefüllt werden und streicht dann das, was über die Form hervorragt, mit dem Streichholze (plane, Fig. 187) weg. Die Form wird auf einem Brette entleert und der geformte Stein auf dieses zum Trocknen hingelegt. Nachdem er hier so weit ausgetrocknet ist, daß er ohne Beeinträchtigung seiner Gestalt aufgehoben werden kann, wird er zum völligen Austrocknen, auf der hohen Kante stehend, in Trockenscheuern so lange einem nicht zu raschen Luftwechsel ausgesetzt, bis er völlig lufttrocken erscheint. In Flandern, Brabant und Holland trocknet man im Freien, indem man die Steine in Gestalt von durchbrochenen Mauern aufstellt und dieselben mit Strohmatten bedeckt. Zweckmäßig regulirtes Trocknen der Backsteine ist für ihre Qualität von Wichtigkeit. Geht nämlich das Trocknen zu schnell vor sich, so ist ein unregelmäßiges Schwinden und ein Verziehen oder Reißen unvermeidlich. Die Steine müssen ferner während des Trocknens möglichst lose auf ihrer Unterlage aufliegen, weil sonst diese Enden beim Zusammenziehen nicht nachfolgen könnten und der Ziegel in der Mitte voneinanderreißen müßte. Von Zeit zu Zeit vorgenommenes Verschieben der Steine oder untergestreuter Sand verhindert das Anhaften derselben am besten.

Fig. 185.

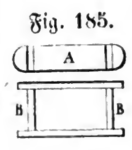


Fig. 186.

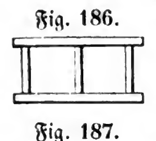


Fig. 187.

A

Die Leistung der Arbeiter in einer bestimmten Zeit ist von ihrer Gewandtheit und ihrer Körperkraft abhängig, der eine Arbeiter macht in der Minute nur drei, der andere vierzehn Steine, d. i. in 12 Arbeitsstunden 2500 bis 10,000 Stück.

§. 445.

Das Formen der Ziegel mit Hülfe von Maschinen (façonnage des briques à la mécanique) hat, wenn es von Vortheil sein soll, mehr und billigere Arbeit zu leisten, als durch Handarbeit geleistet werden kann. Nehmen wir mit Brongniart an, daß ein Streicher, unterstützt durch zwei Handlanger und ein Kind, im Durchschnitt täglich 7000, selbst nur 6000 Backsteine zu liefern im Stande ist. Es wird sich schwerlich eine Streichmaschine construiren lassen, lieferte sie auch in der nämlichen Zeit fünfmal mehr Ziegel, welche nicht wenigstens ebenso viel kostete, als zwanzig Arbeiter, die zur

Fabrikation von 30,000 Ziegeln erforderlich gewesen wären. Eine Maschinenziegelei erfordert ein großes Anlagekapital, die Deckung der Zinsen, die Unterhaltung der Maschine, die Nothwendigkeit, dieselbe ununterbrochen zu beschäftigen, die zu ihrer Leitung und Beaufsichtigung erforderlichen Leute, endlich die Beschaffung der bewegenden Kraft setzt einen enormen und unaufhörlichen Absatz voraus. Ein derartiger Absatz ist aber nur in einem Seehafen oder in nächster Nähe eines schiffbaren Flusses ausführbar, weil die Ziegel durch weiten Landtransport zu kostspielig werden. Es bedarf daher, Alles in Allem betrachtet, eines seltenen Zusammentreffens von Umständen, um eine Maschinenziegelei rentabel zu machen und sie in den Stand zu setzen, mit der Handarbeit concurriren zu können. Man begegnet daher Maschinenziegeleien nur in solchen Ländern, wo das Tagelohn am theuersten ist und die Nähe großer Städte und eines Seehafens auf einen großen und fortwährenden Absatz zu rechnen gestattet.

Alle seit einem halben Jahrhundert construirten Ziegelstreichmaschinen lassen sich auf folgende vier Arten von Maschinen zurückführen:

1) auf Maschinen, welche das Streichen der Ziegel mit der Hand nachahmen;

2) auf Maschinen, die das Formen durch eine ununterbrochene Kreisbewegung ausführen;

3) auf Maschinen, welche mit einer Form zum Ausstechen der Backsteine aus einem Thonkuchen versehen sind;

4) auf Maschinen, welche ein fortlaufendes Band aus Thon von einer Breite, die der Länge der Ziegelsteine entspricht, bilden und dieses Band mit Hülfe eines Messers oder eines Fadens in einzelne Steine zerschneiden.

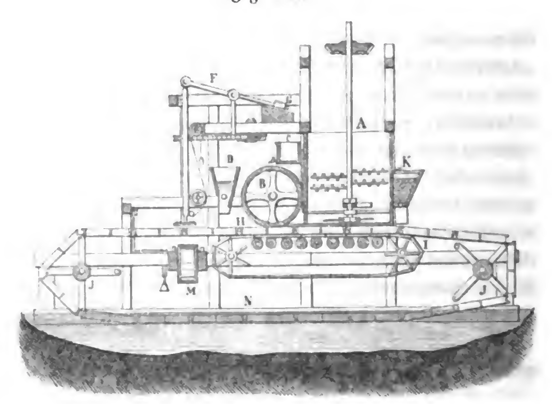
I. Die Maschinen der ersten Art, welche das Streichen mit der Hand nachahmen, bestehen aus einem gußeisernen Formrahmen, der durch eine Combination verschiedener Maschinentheile in eine hin- und hergehende Bewegung versetzt wird. In dem ersten Theile der Bewegung gelangt die Form unter den mit Thon gefüllten Trichter und wird daselbst gefüllt; die Form geht dann in eine zweite Stellung, wo durch einen Hebel der Inhalt zusammengepreßt wird; in der dritten Stellung gleitet sie über den Boden, welcher beim Pressen zum Widerstand diente und tritt unter einen Preßstempel, welcher den fertig geformten Backstein aus der Form treibt. Hierauf beginnt das Spiel von Neuem.

Als Beispiel einer derartigen Maschine beschreiben wir die von Carville von Issy bei Paris. Das Ziegelmaterial gelangt aus der Knettonne A (Fig. 188) unter die Preßwalze B, welche fortwährend durch einen aus dem Reservoir C kommenden Wasserstrahl feucht erhalten wird, damit der



Thon nicht an der Walze adhärire; ein Trichter mit Sand D bestreut die Backsteine mit Sand, ehe sie unter den Preßapparat kommen, welcher durch den Hebel F und das Gegengewicht G wirkt. Die Formen gehen dann auf einer end-

Fig. 188.



losen Kette I weiter; diese aus Blechstreifen bestehende Kette bildet den Boden der durch die Wellen J J constant bis zu dem Preßstempel bewegten Formen, wo die Ziegel aus den Formen auf Bretter gelangen, auf welchen sie in den Trockenraum weiter geführt werden. Durch das in N befindliche Wasser werden die Formen gewaschen und mit Hülfe des Trichters K mit Sand bestreut, ehe sie unter der Preßwalze mit Thon gefüllt werden. Fig. 189 giebt

Fig. 189.

die Details der Kette, welche die Formen bildet, und der Vorrichtungen, welche den Preßstempel in Bewegung setzen, sobald es Zeit ist, die Backsteine aus der Form zu entfernen.

§. 446.

II. Die Maschinen der zweiten Art, bei welchen das Formen der Backsteine durch eine ununterbrochene Kreisbewegung geschieht, sind den vorstehenden ähnlich; es findet jedoch bei ihnen der Unterschied statt, daß statt

einer Form mehrere vorhanden sind, die sich entweder auf einer horizontalen, um eine verticale Axe sich drehenden Scheibe oder auf der Peripherie eines Cylinders befinden, welcher sich um eine horizontal liegende Axe dreht. Bei einigen Maschinen der Art beginnt eine schwere gußeiserne Walze das Pressen, welches durch das Gleiten der Formen zwischen zwei nicht ganz parallelen Blechwalzen fortgesetzt wird. Bei den Scheibemaschinen wird das Auspressen der geformten Steine aus der Form entweder durch Hebel oder durch eine schiefe Ebene bewirkt; bei den Cylindermaschinen ist in den Formen ein beweglicher Boden, welcher mehr und mehr durch die Form hindurch bewegt wird, wenn dieselbe dem tiefsten Stande sich nähert.

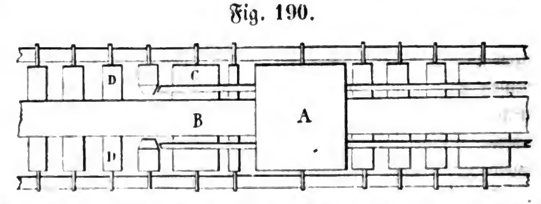
III. Die Maschinen der dritten Art unterscheiden sich von den vorhergehenden dadurch, daß das Ziegelmaterial zuerst in einen platten Thonkuchen von der Dicke der herzustellenden Ziegelsteine verwandelt wird, auf welchen die Form wie eine gewöhnliche Ausstechmaschine niederfällt, um den Backstein auszuschneiden. Dieses System findet besonders Anwendung, wenn es sich darum handelt, Verzierungen an den Ziegelsteinen anzubringen.

IV. Die Maschinen der vierten Art endlich, bei welchen ein langes Band aus Thon, so dick und breit als der Länge der Ziegel entspricht, erzeugt wird, welches durch Querschnitte in einzelne Theile zertheilt wird, zerfallen in zwei Unterarten, je nachdem das Thonband entweder mittelst Herauspressen des Thones durch eine länglich viereckige Oeffnung, oder mittelst Walzen, das Abschneiden aber entweder sofort, wenn ein Stück von der einfachen Ziegellänge oder Ziegelbreite herausgetreten ist, oder erst nachher durch viele auf einmal vollzogene Schnitte stattfindet. Das Zerschneiden geschieht entweder mit einem Messer oder mit einem Messingdraht. Auf das nämliche Princip gründen sich die Thonröhrenpreßmaschinen, die gegenwärtig zur Fabrikation der Drainröhren dienen.

Die Maschine von Terrasson-Fougères (im Jahre 1831 construirt) läßt sich zum Theil auf das vierte System zurückführen, obgleich das Streichen erfolgt, ohne daß ein Maschinentheil vorhanden wäre, welcher mit dem Namen Form belegt werden könnte. Auf einer endlosen Kette wird mit Hülfe einer Preßwalze A (Fig. 190) ein Thonband gebildet, welches beim Hervortreten unter dem Preßcylinder durch gespannte verticale Drähte die nöthige Breite erhält und sodann auf den Rollen D weiter geführt wird und zwar bis zu einer Vorrichtung (Fig. 191), welche vom Erfinder das Fallwerk (la bascule) genannt wird. Das Fallwerk selbst ist eine Art Holzrahmen und mit eilf durch Gewichte F in Spannung erhaltenen Eisen- oder Kupferdrähten versehen, welche beim Niedergang des Fallwerkes als Messer wirken. Jeder dieser Drähte muß mit Genauigkeit justirt werden, alle müssen

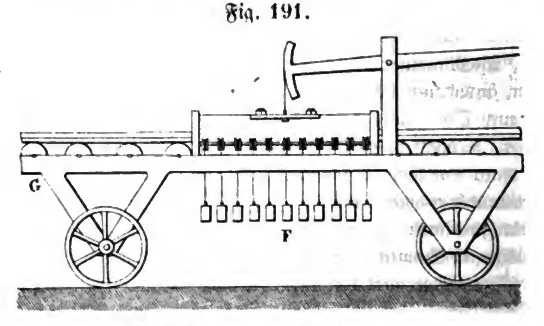
zu einer Ebene und vollkommen gleich weit von einander liegen und zwar so weit, als es die Breite der Ziegel verlangt. Sind die Ziegel auf die ganze Höhe der Masse durchschnitten, so wird das Fallwerk wieder gehoben; auf

Fig. 190.



diese Art gehen die beiden Operationen des Formens und Schneidens ununterbrochen vor sich. Die Bretter, auf denen die geformten Steine liegen, laufen auf der Leitung weiter fort bis an den Ort, wo die Ziegel getrocknet

Fig. 191.



werden sollen. Der Apparat G ruht auf sechs Rädern, wodurch der leichte Transport der Maschine nach allen Theilen der Ziegelei ermöglicht ist.

§. 447.

Preßziegel sind durch Pressen mittelst eines fast trockenen Thones hergestellt, dessen natürliche Feuchtigkeit mehr als hinreichend ist, um durch den starken Druck, welchem der Thon unterworfen wird, den erforderlichen Zusammenhang zu erzielen. Es werden dadurch weit dichtere Steine erzeugt, die man, weil sie mehr Festigkeit besitzen, weit dünner streichen kann als die gewöhnlichen Ziegelsteine. Eine der vollkommensten Maschinen zur Fabrikation von Preßziegeln ist die von Nasmyth und Minton, bei welcher das Wesentliche in einer besonderen Construction des Excentricums besteht, welches die comprimirenden Formen in Thätigkeit setzt. Bei jeder Rotation

desselben soll der gepulverte Thon comprimirt werden, dann soll die Compression nachlassen, damit die zwischen den Thontheilchen eingeschlossene Luft entweichen kann, worauf die letzte Verdichtung erfolgt. Bei der Fabrikation von Preßziegeln aus gepulvertem Thon zeigte es sich nämlich, daß, wenn der erforderliche Grad der Verdichtung mit einem Druck erreicht werden soll, ein Theil der zwischen den Thontheilchen eingeschlossenen Luft beim Nachlassen der comprimirenden Kraft sich wieder auszudehnen strebt und daher den Ziegel lamellenartig spaltet. Mit Hülfe einer neuerdings von Julienne [1]) construirten Maschine zum Herstellen von Ziegeln aus trockenem Thon sollen ein Mann und ein Kind täglich im Stande sein, in einer zehnstündigen Schicht 4000 Stück Ziegel zu streichen.

Daß die gepreßten Ziegel weit fester sind als die auf gewöhnliche Art gestrichenen und getrockneten, lehrt ein in Wien mit gepreßten Backsteinen angestellter Versuch. Man legte dabei die dem Versuche unterworfenen Steine auf zwei sieben Zoll von einander entfernte Schneiden und belastete sie genau in der Mitte an einer dritten Schneide mit Gewichten. Es ergab sich, daß

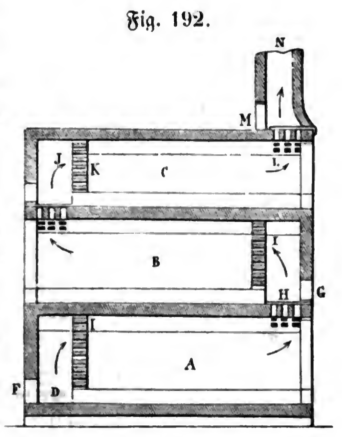
Preßziegel	bei 2240 Pfd. Belastung	brachen.
gewöhnliche Ziegel	„ 1350 „ „	

§. 448.

Das Brennen der Ziegel.

Das Brennen der Ziegel (cuisson) geht entweder in besonders dazu construirten Oefen (Brennöfen) oder in Feldöfen oder Meilern (Feldbrennerei) vor sich. Die bei uns üblichen Brennöfen sind entweder oben offen oder mit einem Gewölbe geschlossen, sie sind bald stehende, bald liegende Flammenöfen, sie sind theils auf Holz-, theils auf Torf- und Steinkohlenfeuerung eingerichtet.

Fig. 192.



Von den vielfachen Constructionen von Ziegelbrennöfen seien einige der besseren als Beispiel angeführt:

Fig. 192 stellt einen Etageofen

[1]) Wagner's Jahresbericht 1855 p. 170.

dar, welcher auf Holzfeuerung eingerichtet ist; die drei übereinanderliegenden Räume A, B und C werden nach einander geheizt, die Feuerung D (mit der Heizthüre F) giebt eine lange Flamme, welche durch eine durchbrochene Mauer vertheilt wird und dann in den Brennraum A und von da durch Oeffnungen in die Feuerung H tritt, welche durch die Heizthüre G unterhalten wird; die Verbrennungsproducte werden wieder durch die durchbrochene Mauer J

Fig. 193.

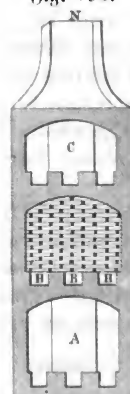
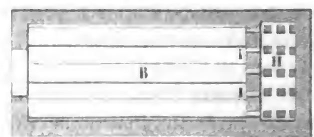


Fig. 194.

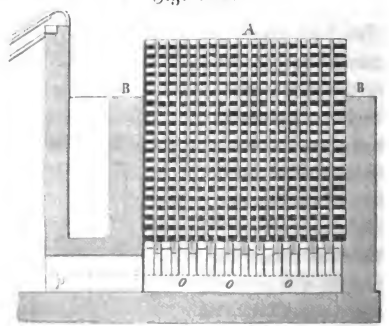


zertheilt und gelangen in die oberste Etage C. Das Brennen selbst wird durch die Höhe des Schornsteins N regulirt, welcher sich mit der Höhe der in Brand gesetzten Etage vermindert. Fig. 193 zeigt einen Längendurchschnitt des Ofens nach der schmalen Seite und von der Feuerung H aus gesehen, Fig. 194 einen Horizontaldurchschnitt in der Höhe der Sohle der mittleren Etage. Diese Ofenconstruction gewährt eine beträchtliche Brennmaterialersparniß, da man das zum Brennen der in den Abtheilungen B und C befindlichen Backsteine erforderliche Vorfeuer vermeiden kann.

§. 449.

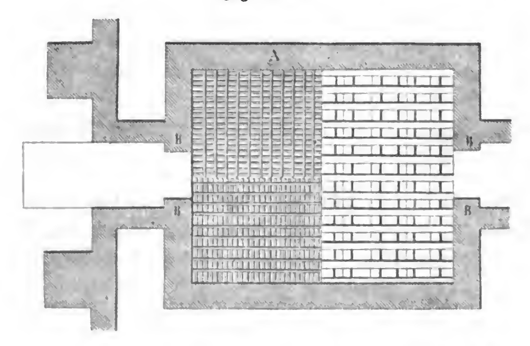
Ein zweckmäßig eingerichteter, offener, mit Holz betriebener Ziegelofen ist Fig. 195 im Durchschnitt durch die schmale Seite nach der Richtung der

Fig. 195.



Feuerungen dargestellt, eine Zeichnung, welche durch den Horizontaldurchschnitt Fig. 196 vervollständigt wird. Es sind drei Feuerungen vorhanden, von welchen P die mittlere ist. Die Feuerung hat keinen Rost und ist mit einer Reihe Gurt-

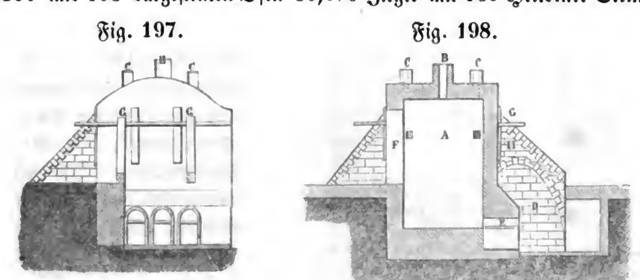
Fig. 196.



bögen o o o überwölbt, die eine durchbrochene Decke bilden, die Flamme zertheilen und dieselbe in den Brennraum B B führen, welcher oben offen ist. Die zu brennenden Steine werden auf die Bögen o o auf die hohe Kante gestellt und zwar der Art, daß die Steine der verschiedenen Schichten einander kreuzen und hinlänglich von einander entfernt sind, um die Flamme ungehindert durchgehen zu lassen. Um nicht zu viel Wärme zu verlieren, schichtet man die Steine weit über den Ofen hinaus. Obgleich ein nicht unbedeutender Wärmeverlust mit der Anwendung dieses Ofens verknüpft ist, so wendet man ihn doch wegen des bequemen Einsetzens und Ausziehens häufig an.

Das Brennen der Backsteine mit Holz ist natürlich viel theurer als mit Steinkohle. So bäckt man nach den Angaben von Carville in dem Fig. 197 und 198 dargestellten Ofen 80,000 Ziegel mit 160 Hektoliter Stein-

Fig. 197. Fig. 198.



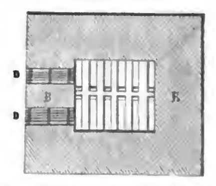
kohle. Da 1 Hektoliter Steinkohle 80 Kilogramme wiegt und 100 Kilogr. 3 Frcs. 12 Centimes kosten, so kommt das Brennen von 80,000 Ziegeln noch nicht ganz auf 400 Frcs. zu stehen.

Fig. 199.

Fig. 200.



Fig. 201.



Wendet man zum Brennen der Steinkohlen geschlossene und mit Rost versehene Oefen an, so giebt man dem Ofen die in Zeichnung Fig. 199 dargestellte Form. Die Capacität des Ofens A wird durch dicke Mauern B bestimmt; die zu brennenden Steine werden auf der Sohle C des Ofens in Gewölben aufgeschichtet, unter welchen die Verbrennungsproducte frei circuliren können. D D (Fig. 201) sind zwei Röste. Fig. 200 zeigt die Anordnung der Steine in dem Ofen.

Fig. 202.

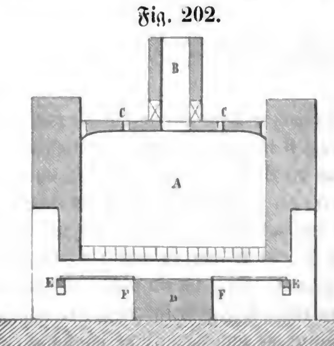
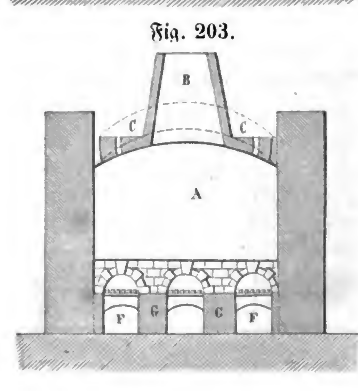


Fig. 203.



Man hat den Versuch gemacht, mit dem Backen der Ziegelsteine das Kalkbrennen zu verbinden. Fig. 202 und 203 stellen derartige Ziegel-Kalköfen dar. Die Sohle des Brennraumes A besteht aus bogenförmigen Gewölben aus Kalkstein, den man zugleich mit den Backsteinen brennt. Der Zug wird durch den Schornstein B vermittelt und durch die Zuglöcher regulirt. Die sechs Feuerungen sind durch eine starke Mauer D von einander getrennt. Das Brennmaterial kommt auf den Rost E, unter dem sich der

Aschenfall F befindet. Die auf einer Ofenseite befindlichen Feuerungen sind durch die Mauern G von einander getrennt.

§. 449 a.

Im Gegensatze zu den ständigen Ziegelhütten unterscheidet man die Feldziegeleien, die besonders in Gegenden am Platze sind, wo in Folge der Entfernung von Ziegeleien die Herbeischaffung von Ziegeln großen Kostenaufwand verursachen würde, vorausgesetzt, daß in geringer Entfernung von dem Ort, wo die Bauten ausgeführt werden sollen, sich ein passender Ziegelthon findet. Die durch den Feldbrand hergestellten Ziegel heißen Feldziegel oder Feldsteine. Das Verfahren beim Feldbrennen ist verschieden, je nachdem man mit Torf, Holz oder Steinkohle feuert. Benutzt man Torf oder Holz als Brennmaterial, so formt man aus den zu backenden Steinen in derselben Weise, wie sie in einen Ofen eingesetzt werden würden, einen Haufen oder Meiler, bringt auch mehrere Feuerkanäle darin an und bekleidet den bis zu 50,000 Steine fassenden Meiler mit einer dünnen Lage Lehm und noch von der Windseite mit beweglichen Strohhorden. Das Einschüren geschieht hier in den Heizkanälen, die Feuergase gehen durch die Ziegelmasse hindurch und finden endlich in der Decke ihren Ausweg. Es ist bei diesem Verfahren unvermeidlich, daß die Temperatur in den inneren Theilen des Meilers weit höher steigt, als in den der Lehmschicht zunächst liegenden Theilen. Soll dagegen Steinkohle als Brennmaterial dienen, so legt man die Heizkanäle enger als bei Torffeuerung an, da sie nur zur Entzündung der Steinkohle dienen sollen, und füllt sie mit Steinkohle. Auf jede Schicht der eingesetzten Backsteine kommt eine Lage zerkleinerte Steinkohle, darauf die nächste Steinschicht, dann wieder Steinkohle u. s. f.: der Meiler wird auch hier mit einer Schicht Lehm bedeckt, in welcher man einige Luftlöcher anbringt, um das Brennen reguliren zu können. Die in den Feuerkanälen befindlichen Steinkohlen werden angezündet, von wo aus das Feuer sich nach und nach über den ganzen Meiler erstreckt. Die sich entwickelnde Hitze ist hinreichend, um die Backsteine in allen Theilen des Ofens gar zu brennen. Während des Verbrennens der Steinkohlenlagen sinkt der Meiler zusammen, was jedoch bei der geringen Dicke dieser Lagen von keinem Nachtheil ist. Je nach der Größe des Meilers dauert der Brand 20, 30—50 Tage. In England, Belgien und am Niederrhein ist das Feldbrennen sehr gebräuchlich. Den Abgang von zerbrochenen und schlackenartig zusammengeschmolzenen Steinen berechnet man auf 10 Proc.

§. 449 b.

Die Fabrikation von Backsteinen in einer Feldziegelei bei Friedrichshall in Württemberg ist von Bilfinger geschildert worden; diese Beschreibung giebt uns ein vollständiges Bild von den dabei vorkommenden Arbeiten und verdient daher alle Beachtung. Wir theilen dieselbe im Auszuge mit.

Das Durchhauen, Durchtreten und Verarbeiten des Lehms mit Wasser wird in der Lehmgrube durch zwei Männer verrichtet; von da kommt der Lehm durch zwei Arbeiter auf den Formtisch. Das Formen wird durch eine Frau oder ein erwachsenes Mädchen, das Wegtragen der Steine, das Hinlegen auf die Bahn, das Abziehen und Zurückbringen der Form aber durch zwei Kinder verrichtet. Man berechnet, daß zwei geschickte und kräftige Formerinnen, die sich ablösen, täglich 9000 Stück Steine formen können.

Die Form und Construction der Oefen ist von den gewöhnlichen Feldöfen nicht verschieden. Jeder Ofen hat die Gestalt einer abgekürzten Pyramide mit rechteckiger Basis, welche, da die Seitenflächen beinahe senkrecht sind, wenig vom Parallelepipede abweicht. Das Aufsetzen des Ofens auf einen vorher gehörig geebneten Platz geschieht mit Ausnahme des untersten Theiles in Schichten hochkantig gestellter Steine, deren Längenrichtungen in je zwei aufeinander folgenden Schichten mit einander rechte Winkel bilden, wodurch eine Art von Verband entsteht. Auf jede fertige Schicht wird, ehe die folgende darüberkommt, Kohlengries von einer wo möglich recht mageren Steinkohle aufgestreut, wodurch die horizontalen Fugen ca. $^3/_4$ Zoll dick werden, während die verticalen dichter schließen und leer gelassen werden. Ganz unten werden, parallel den Breitseiten des Ofens, Luftzüge von $^1/_2$ Stein Höhe und ebenso viel Breite in denselben eingesetzt; darüber kommen, jenen entsprechend, die Feuer- oder Heizkanäle, etwa $2^1/_2$ bis 3 Stein hoch, unten 1 Stein breit, oben etwas enger, um sie mit Einer Steinlänge überdecken zu können. Diese Heizkanäle werden mit Kohlenstücken (Grobkohle, Stückkohle) angefüllt, und communiciren mit einander durch engere, $^1/_2$ Stein im Quadrat weite Querkanäle in den Zwischenpfeilern, welche mit Kohlengries gefüllt werden. Ganz oben auf den Ofen kommen zwei Schichten platt gelegter Steine oder Ziegelbrocken. Auch werden, des besseren Verbandes halber, am äußeren Rande der unteren Schichten liegende Steine verwendet. Rings um den Ofen wird ein etwa 3 Fuß tiefer Entwässerungsgraben angebracht, und der ausgeworfene Boden an den Ofen geschlagen; die obere Fläche des Ofens wird 5 Zoll hoch mit Erde bedeckt. Das Anzünden geschieht durch Reisigholz oder dergleichen vor den noch offenen Mündungen der Heizkanäle. Ist die Kohle in den letzteren in lebhaften Brand gerathen, so werden sie

außen geschlossen, und nur die Luftkanäle darunter bleiben offen. Um die Hitze zusammenzuhalten, wird der Ofen äußerlich, nach Maßgabe der Steigerung und Ausbreitung der Glut, mit Lehm beworfen und abgesprießt. Besonders wichtig und schwierig ist die gleichmäßige Vertheilung der Hitze, was durch ungünstige Witterung sehr erschwert werden kann. An der Windseite muß der Ofen deshalb besonders dicht verwahrt werden; wo hingegen die Verbrennung zu wenig lebhaft von statten geht, muß durch theilweise Entfernung des Mantels oder dergleichen der Luftzug vermehrt werden. Der Brand dauert gewöhnlich 3 bis 4 Wochen; mit dem Abtragen des Ofens muß der Hitze wegen mindestens 4 Wochen gewartet werden; doch sollte dieses wo möglich nicht früher geschehen, als bis die Backsteine zur Verwendung gebraucht werden.

In Friedrichshall wurden 4 Oefen in Brand gesetzt, alle 28 gestellte Steine hoch; der kleinste enthielt 122,610 Stück, der größte 731,744 Stück Backsteine. (Oefen unter 100,000 Stück werden bei Anfertigung größerer Quantitäten überhaupt nicht aufgesetzt, weil der Wärmeverlust durch die Außenwände bei ihnen verhältnißmäßig zu bedeutend sein würde.) Im Ganzen wurden 1,463,926 Stück Steine eingesetzt, von denen 1,181,901 Stück sich nach dem Brennen brauchbar zeigten, während die übrigen den unbrauchbaren Abgang bildeten, theils weil sie an den Außenseiten verwendet und daher nicht genug gebrannt waren, theils weil sie ihres Kalkgehaltes wegen durch die Luftfeuchtigkeit zerplatzten. Von den brauchbaren Steinen waren 840,460 Stück gut gebrannt, 341,441 Stück nur leicht gebrannt.

Die Gesammt k o s t e n der ganzen Fabrikation beliefen sich auf 12,609 Fl. 7 Kr., so daß das Tausend brauchbarer Steine auf 10 Fl. 40 Kr. zu stehen kam. Dieser Gesammtpreis pro 1000 Stück vertheilt sich auf die einzelnen Ausgabeposten wie folgt:

	Fl.	Kr.
1) der Lohn der Accordanten betrug	4 Fl.	$22\frac{1}{2}$ Kr.
2) die Gewinnung des Lehms kostete	— „	10 „
3) auf die Wohnhütten und Geräthschaften kamen	— „	11 „
4) auf Latten, Dielen, Stroh (zu Matten), Bauholz, Breter, Brückenhölzer	— „	$35\frac{1}{2}$ „
5) auf Sand und Steinkohlenasche	1 „	3 „
6) die zum Brennen erforderlichen Steinkohlen kosteten	3 „	$9\frac{1}{2}$ „
7) das Austragen der Feldöfen und Sortiren der Steine	— „	37 „
Endlich:		
8) allgemeine Kosten	— „	$31\frac{1}{2}$ „
Zusammen obige	10 Fl.	40 Kr.

Hätte man die hinterbliebenen Materialien mit in Anschlag genommen, und wäre das Abtragen der Oefen ganz in Accord geschehen, so würde der

Preis pro Tausend wohl höchstens 10 Fl. betragen haben; es läßt sich annehmen, daß derselbe sogar 9 Fl. nicht überstiegen hätte, wenn der Lehm weniger Kalktheile enthalten hätte, und daher der Abgang an zerplatzten Steinen geringer gewesen wäre.

§. 450.

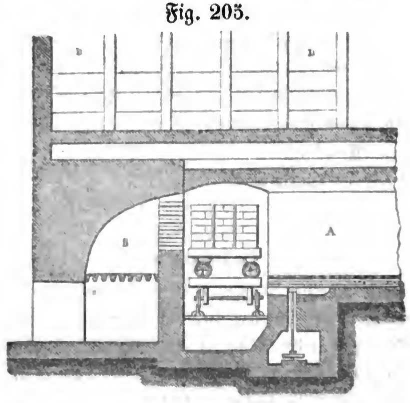
In neuerer Zeit hat man das Princip der ununterbrochenen Arbeit auch bei den Ziegelbrennöfen angewendet. Wir erwähnen die Constructionen von Demimuid und von Pechiné. Nach der ersteren bildet der Brennofen einen viereckigen, etwas geneigten, an beiden Enden offenen Kanal, in dessen Mitte die Feuerung angebracht ist, sodaß nur die obere Hälfte geheizt wird. Die zu brennenden Ziegelsteine befinden sich auf einer Reihe eiserner, aneinanderhängender Wagen, welche von der höchsten Stelle in den Kanal gelassen werden. Die untere, nicht geheizte Hälfte dient zum vorläufigen Abkühlen der Steine. Bei dem Systeme von Pechiné (Fig. 204,

Fig. 204.

205 und 206) sind zwei Kanäle vorhanden. Der Kanal A, welcher zum Einführen der Wagen dient, geht in den Kanal E, der mit dem ersten einen rechten Winkel bildet und direct durch ein Steinkohlenfeuer in B geheizt wird. Die Wagen kommen auf einer Eisenbahn an und werden, sobald sie hinlänglich erhitzt worden sind, mit Hülfe einer Drehscheibe in den Kanal F gebracht, in welchem die Wagen den Ofen verlassen. Das Abkühlen geschieht allmälig;

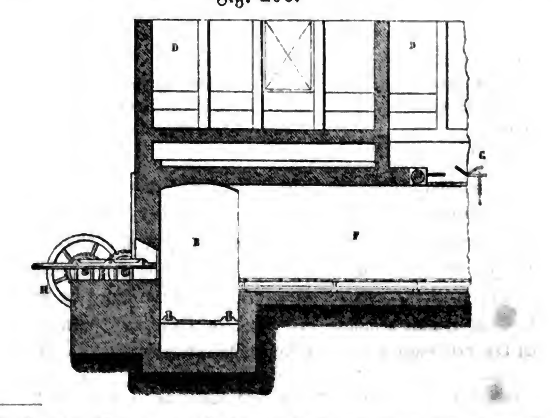
Luftlöcher führen die erwärmte Luft in die Trockenräume D, in welchen die zu brennenden Ziegel vorläufig getrocknet werden. Es ist nicht angegeben, ob diese Constructionen im Großen je ausgeführt worden sind [1]).

Fig. 205.



In allen Fällen, mag man die Ziegelsteine in offenen oder geschlossenen Oefen oder in Feldöfen brennen, ist das Brennmaterial verloren und nirgends vermag die zurückbleibende Asche einen Theil der Kosten des Brennens zu tragen. Es verdient daher die Idee von Tiget alle Beachtung, nach welcher

Fig. 206.



[1]) Ein ähnlicher Ofen, der zum Backen von Hohlziegeln dienen soll, ist von Borie construirt worden (vergl. Polytechn. Centralblatt 1858 p. 369).

man das Brennmaterial selbst in Ziegelform bringt und demselben Thon incorporirt, sodaß man nach dem Brennen ein Skelett von der Form der Ziegel findet, welches als Baumaterial Anwendung finden kann. Aus den Versuchen von Tiget folgt, daß der Ziegelthon in dem Verhältniß von 83 Proc. gewisser Brennmaterialien (Abfälle von Holzkohlen, Kokskleín, Torfkohle) eine genügende Brennbarkeit läßt, um als Brennmaterial in den Ziegelbrennöfen Anwendung finden zu können. Zu dem Wasser, womit das Gemenge von Thon und Kohle geknetet wird, setzt er eine Lösung von Salpeter und Alaun. Man löst

800 Gramme Alaun und
200 „ Chilisalpeter in Wasser und
knetet 16 Kilogr. Kohlenklein
83 „ trockenen Thon

mit der Salzlösung zu einer Masse, aus welcher wie gewöhnlich Ziegel gestrichen werden. Die getrockneten Ziegel werden auf die gebräuchliche Art in den Ofen gebracht, mit dem Unterschiede, daß man Schichten Brennziegel mit gewöhnlichen Ziegeln schichtet. Nach Salvétat kommen in der Umgegend von Paris 1000 Backsteine nach dem gewöhnlichen Verfahren auf 29 Francs, nach der Methode von Tiget dagegen nur auf 27 Frcs. 80 Centimes zu stehen:

Gewöhnliche Methode.	Frcs.	Methode von Tiget.	Frcs.
Trockener Thon, 1 Kubikmeter	3,75	Trockener Thon, ³/₄ Kubikmeter	2,80
Sand	1,75	Ofenlehm ¹/₄ „	3,00
Kneten und andere Arbeiten	4,00	Gemenge	7,50
Streichen	4,00	Arbeitslohn	4,00
Einsetzen in den Ofen und Beaufsichtigung	3,50	Streichen	4,00
		Beaufsichtigung rc.	3,50
Das Brennen selbst	4,50	Das Brennen selbst	2,00
Brennmaterial	7,50	Brennmaterial zum Anzünden	1,00
	29,00		27,80

Da nun die Erfahrung gelehrt hat, daß man mit einem Brennziegel vier gewöhnliche Ziegel brennen kann, so besteht der Inhalt eines Ofens mit 20,000 Ziegeln aus 16,000 gewöhnlichen Ziegeln und 4000 Brennziegeln. 20,000 Ziegel nach der gewöhnlichen Methode gebrannt, kosten nach obiger Rechnung 580 Frcs., nach dem neuen Verfahren nur 439 Frcs. 20 Centimes, man erspart demnach 140 Frcs. 80 Centimes, mithin nahezu das Viertel der Gesammtkosten. Ein solcher Brand erfordert 48—60 Stunden [1]).

[1]) Poröse Ziegelsteine, durch Backen eines Gemenges von Thon und Torfkohle erhalten, werden in Deutschland, namentlich in Preußen und Bayern, schon längst fabricirt; vergl. Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt 1834, Heft III. p. 35.

§. 451.

Die holländischen Klinker.

Die holländischen Klinker oder Klinkerte sind sehr scharf, bis zur halben Verglasung gebrannte Backsteine, die sich von den gewöhnlichen durch glasigen Bruch, grünliche oder dunkelbraune Farbe und die Eigenschaft, kein Wasser zu absorbiren, unterscheiden. Wie schon früher angeführt, ist das Hauptmaterial zur Fabrikation der Klinker in den Niederlanden der aus den Flüssen entnommene Schlamm (pannebakkers aarde), der nach Beschaffenheit des Flußbettes und der abgespülten Ufer mehr oder weniger fett, von grauer, röthlicher, brauner Farbe ist; die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß aus den meisten der in den niederländischen Flüssen sich findenden Schlammsorten gute Klinker gebacken werden können, wenn die Art der Verarbeitung nach der jedesmaligen Beschaffenheit des Materials abgeändert wird und vorzüglich dasselbe innig gemengt und sorgfältig von Steinen, Kalknieren und vegetabilischen Ueberresten gereinigt wird. Nachdem der Flußthon gereinigt und mit Wasser zu einem plastischen Teige angerührt worden ist, wird er gestrichen; die geformten Steine werden, sobald sie durch Aussetzen an die Luft den gehörigen Grad von Trockniß und Festigkeit erlangt haben, nach dem Brennofen gebracht, welcher fast immer ein längliches Viereck bildet von etwa 20 Fuß Länge, 16 — 18 Fuß Breite und 11 Fuß Höhe und aus vier zwei Fuß dicken Mauern besteht, gegen welche außerhalb starke Balken gestemmt werden. In der Regel sind diese Oefen oben offen. Ihre Capacität ist verschieden, sie fassen 300,000 — 1,200,000 Stück Backsteine. In ihren Seitenmauern sind unten über der Grundlage gewölbte Feuerlöcher angebracht, welche auf beiden Längenseiten sich genau gegenüberstehen und deren nach der Größe des Ofens 12 — 20 vorhanden sind. Vor jedem Feuerloche befindet sich ein kleiner Anbau, sowol zur Aufbewahrung des nöthigen Torfes als auch zum Schutz gegen zu starken Wind. Soll der Ofen gefüllt werden, so legt man eine Schicht schon gebackener Steine auf den Grund, um die Feuchtigkeit abzuhalten. Auf diese stellt man die Steine auf die Kante und zwar so, daß zwischen jedem derselben immer von einem Schürloch zum gegenüberstehenden ein Feuerungskanal aus den zu backenden Steinen geformt wird, worauf der Ofen bis etwa 2 Fuß hoch über seine obere Mündung mit Steinen angefüllt wird. Ist der Ofen ein oben offener, so bedeckt man die zu backenden Steine mit einer doppelten Schicht schon gebrannter Steine der schlechteren Sorte. Darauf beginnt die Feuerung mit Torf, nachdem man die Schürlöcher auf der einen Seite verstopft hat, und füllt die Feuerungskanäle mit Torf. Nach 24 Stunden schließt man die Schürlöcher der einen

Seite, öffnet die gegenüberstehenden und feuert durch diese wieder 24 Stunden lang. So wird je nach der Größe des Ofens 3 — 7 Wochen ununterbrochen fortgefahren. Wenn die Steine so weit zusammengesunken sind, daß sie mit dem Ofenrande gleich stehen, hört man auf zu feuern, schließt die Schürlöcher und läßt den Ofen einige Tage lang sich abkühlen. Dann beginnt man den Ofen auszuräumen, wobei man die Steine in folgende drei Hauptsorten bringt:

1) Boovensteene, d. h. die im obern Theile des Ofens befindlichen, die nicht gehörig durchgebacken wurden;

2) Middelsteene oder Graumen, aus der Mitte des Ofens und vollkommen gar gebrannt;

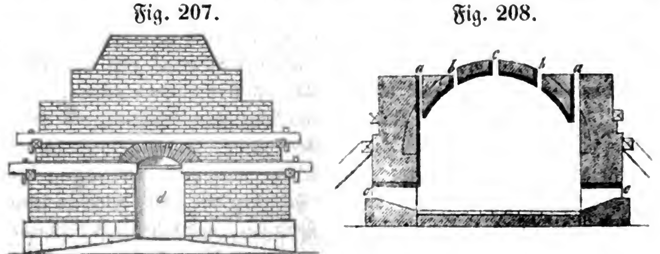
3) Ondersteene, die im Ofen zur Bildung der Feuerkanäle dienten und durch den dort herrschenden hohen Hitzegrad theilweise verglast sind und ihre Form verloren haben.

Die größte Sorte der holländischen Backsteine ist unter dem Namen Moppen bekannt (vorzüglich in der Provinz Utrecht, an der Vaart, Vecht, Waal und dem Rhein); die besten aus der Mitte des Ofens heißen Welboord, dann rode Steene oder klinkert moppen. Die in Südholland an den Ufern der Waal, Maas und dem Leck gebackenen Klinker stehen den Moppen an Haltbarkeit nach. Erwähnenswerth sind die gewaffelten Klinker (auf der Oberfläche von der Form der Waffeln), welche zum Bauen weit vortheilhafter sind als gewöhnliche Ziegel mit glatter Fläche, indem sie zur Mörtelverbindung viel besser dienen.

§. 452.

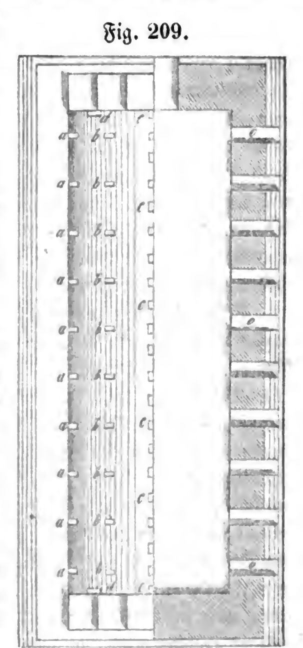
In den Klinkerbrennereien Ostfrieslands geschieht das Brennen in geschlossenen Oefen, die sich von den holländischen wesentlich und vortheilhaft unterscheiden. Fig. 207 zeigt davon einen Aufriß, Fig. 208 einen verticalen Durchschnitt, Fig. 209 zur Hälfte einen horizontalen Durchschnitt, zur

Fig. 207. Fig. 208.



Hälfte eine Ansicht von oben eines zu Spekendorf bei Aurich in Betrieb stehenden Ofens (nach Karmarsch und Heeren). Er hat im Innern eine Länge von 46½ Fuß, eine Breite von 15⅔ und eine Höhe von 13½ Fuß und faßt 90,000 Backsteine. Die einander gegenüberliegenden Schürlöcher o o sind an den langen Seiten des Ofens, d ist die Einsetzthür. Von den Zuglöchern im Gewölbe sind a a a die Mauerlöcher, b b b die Seitenlöcher, c c c die Mittel- oder Topplöcher und d d d die vier Hundslöcher. Die Schürgassen werden wie bei den holländischen Klinkeröfen aus den zu backenden Steinen gebildet. Man läßt das Feuer (Torffeuerung) zuerst sehr langsam — etwa acht Tage lang — sich verstärken, wobei die Steine unten im Ofen anfangen rothglühend zu werden (das Schmauchfeuer). Darauf folgt das Mittelfeuer, wobei man anfänglich alle vier Stunden, später am 12. Tage alle zwei Stunden Torf einwirft, wo dann auch die Steine im oberen Theile des Ofens bis zum Rothglühen erhitzt werden. Zuletzt kommt das Großfeuer, wobei die Mauerlöcher ganz, die Seiten- und Hundslöcher zur Hälfte geschlossen werden und nur die Mittellöcher offen bleiben.

Fig. 209.



In dieser Periode, die zwei Tage währt, feuert man nicht nur in den Feuergassen, sondern auch in den Schürlöchern, bis endlich das sogenannte wilde Feuer eintritt, das sich durch aus den Zuglöchern hervorbrechende weiße Flammen zu erkennen giebt. Das wilde Feuer, welches wesentlich zur Verglasung des Thones beiträgt, wird 2—2½ Tage unterhalten, worauf die Oeffnungen des Ofens verstrichen und der Ofen selbst der langsamen Abkühlung überlassen wird.

§. 453.

Dachziegel und Fließen.

Zur Fabrikation der Dachziegel bedarf man eines besseren und sorgfältiger zubereiteten Thones als zur Herstellung der Mauerziegel. Während

man bei den letzteren das Material durch bloßes Treten vorbereitet, wendet man bei den Dachziegeln gewöhnlich die Thonmühle an. In Bezug auf das Streichen der Masse ist kaum etwas zu erwähnen. In der Regel brennt man sie gleichzeitig mit den Mauersteinen, wobei erstere den obern Theil des Ofens einnehmen müssen, da sie ihrer geringeren Dicke wegen zum Backen keiner so hohen Temperatur bedürfen als die Backsteine.

Will man den Ziegeln eine ins Graue gehende Farbe ertheilen, so feuert man, wenn der Brennofen in der größten Glut steht und man glaubt, daß er in einigen Stunden ausgenommen werden muß, Erlenäste mit ihrem Laub, so grün und feucht, wie sie vom Baume kommen, ein, und hört mit dem Torffeuer auf; zugleich werden die Schürlöcher geschlossen. Der entstehende Rauch bildet in der porösen Ziegelmasse einen Absatz von Kohle, was die Ursache der Graufärbung ist; vielleicht wird auch das in der Masse enthaltene Eisenoxyd zu schwarzem Oxyd-Oxydul reducirt.

Früher häufiger als gegenwärtig ertheilte man den Dachziegeln eine stark gefärbte Glasur, die sie in den Stand setzte, den Einflüssen der Atmosphäre besser zu widerstehen. Die Glasur besteht aus 20 Th. Glasurerz (Bleiglanz) und 3 Th. Braunstein, welche Materialien erst einzeln, dann vermischt auf einer Glasurmühle mit Thon und Wasser so lange gemahlen werden, bis sie in den feinsten Schlamm verwandelt sind. Das Glasiren geschieht entweder trocken (Aufstreuen als Pulver durch ein Sieb) oder auf nassem Wege. Zu letzterem Zwecke werden die Ziegel auf beiden Flächen rein abgerieben, mit der Glasurschlempe begossen, wieder getrocknet und so in den Ofen eingelegt, daß die Ziegel sich so wenig als möglich berühren. Ob es vortheilhafter ist, rohe oder gebrannte Waare zu glasiren, ist unentschieden, jedoch giebt man in den Niederlanden dem Ersteren den Vorzug, vielleicht, weil es wohlfeiler ist, obgleich das Glasiren der gebrannten Waaren ein besseres Resultat liefert. Die glasirten Dachziegel haben noch den Vortheil, daß sie sich der Moosbildung widersetzen, welche durch die poröse Beschaffenheit der nicht glasirten Dachziegel sehr begünstigt wird.

Die Fabrikation der **Fließen** (Pflasterziegel oder Plattziegel) stimmt im Wesentlichen mit der der Dachziegel überein; man giebt ihnen durch Dämpfen mit grünem Erlenholz häufig einen angenehmen grauen Thon; die Fließen sind von viereckiger oder sechseckiger Gestalt und zum Auspflastern der Fußböden in Küchen, Vorplätzen, Kellern u. s. w. bestimmt.

§. 454.

Von den Dachziegeln sind folgende Sorten gebräuchlich:

a) die **Biberschwänze**, platte, auf der einen schmalen platten

Seite mit einer Nase versehene Dachziegel, die mit Hülfe der Nasen nebeneinander auf die Latten aufgehängt werden und auf diese Weise die platte Fläche des Daches bilden. Man theilt sie in ganze oder halbe, je nachdem sie die volle gewöhnliche Breite oder die Hälfte derselben haben. Die ganzen Biberschwänze haben gewöhnlich eine Breite von 6 Zoll, eine Länge von 14 — 16 Zoll, sind gegen ³/₄ Zoll dick und auf der unteren Seite entweder gleich oder etwas abgerundet; die letzteren nennt man, wegen der Aehnlichkeit im Umrisse mit diesen, Ochsenmäuler;

b) die Blendsteine unterscheiden sich von den Biberschwänzen dadurch, daß sie keine Nase haben, mittelst welcher sie aufgetragen werden können, sondern (gleich den Schieferplatten) mit Löchern zum Aufnageln versehen sind;

c) die Kaff- oder Kappziegel, welche die Stelle der sogenannten Kappfenster vertreten und Licht und Luft auf den Boden des Hauses leiten sollen, sind von den Biberschwänzen dadurch unterschieden, daß sie bei gleicher Länge dreimal so breit sind und in der Mitte eine Ausbauchung mit einer Oeffnung besitzen;

d) die gegenwärtig nicht mehr gangbaren Paßziegel (Pfannenziegel oder Schlußziegel) besitzen die Gestalt eines liegenden lateinischen ∽; der abwärts gehende Theil eines solchen Ziegels greift immer in den aufwärts stehenden des folgenden. Ein mit solchen Ziegeln bedecktes Dach schließt zwar vollständig, beschwert aber auch das Gebäude zu sehr;

e) die Hohlziegel, von der Gestalt eines halben hohlen abgekürzten Kegels oder eines halben hohlen Cylinders, werden in Forstziegel und in Kehlziegel unterschieden. Sonst wurden erstere zur Bedeckung ganzer Dächer gebraucht, gegenwärtig benutzt man sie nur noch zum Eindecken der Forsten oder Firste. Die Kehlziegel dienen zum Ausdachen der Hohlkehlen.

§. 455.

Hohlziegel und Gewölbetöpfe.

Die Anwendung von hohlen Ziegeln zur Ausführung von Mauerwerken ist nichts Neues. Die sogenannten Topfgewölbe sind in der That weiter nichts als Mauerwerk aus hohlen Steinen, um das Gewicht des auszuführenden Mauerkörpers geringer zu machen und dadurch den Druck auf die Theile des Bauwerkes, welche ihn zu tragen haben, zu vermindern. Juvenal erwähnt einer Fabrik in Oberägypten, in welcher man hohle Gefäße zum Bauen der Häuser bereitete und aus denen man auch ganze Flöße zusammensetzte, indem man die zusammengebundenen Töpfe mit Stangen be-

legte und so diese Thonwaaren nach Unterägypten zum Verkauf brachte. Auch heutzutage noch ist das Bauen mit hohlen Krügen in Aegypten üblich. Die Töpfe sind 7 — 8 Zoll hoch, 3 — 4 Zoll im Durchmesser, in der Mitte hohl und hartgebrannt. Durch die Einführung der Drainpressen hat man nun Gelegenheit, die Topfform zu verlassen und Ziegelsteine zu fabriciren, welche mit den Vortheilen des gewöhnlichen Formates die Vorzüge der Töpfe vereinigen. Es werden auf den (§. 460 zu beschreibenden Drainpressen) durch geeignete Formen Steine hergestellt, welche die viereckige Gestalt und Größe unserer gewöhnlichen Mauersteine haben und ihrer Länge nach von Oeffnungen durchlaufen werden. Für einzelne Anwendungen fabricirt man Steine, bei denen die Oeffnungen die Steine nicht nach der Länge, sondern nach der Quere durchlaufen. Derartige Hohlziegel zeigen, mit gewöhnlichen Backsteinen verglichen, manche Vortheile, deren hauptsächlichste folgende sind:

1) man braucht zu ihrer Fabrikation nur etwa die Hälfte des Materials;

2) sie lassen sich viel rascher fabriciren, da sie mit Hülfe der Presse dargestellt werden;

3) sie trocknen schneller und gleichförmiger, weil das Austrocknen auch von Innen geschieht;

4) sie erfordern zum Backen eine weit niedrigere Temperatur, so daß man die Hälfte des Brennmaterials erspart;

5) der Transport der Steine wird natürlich ein billigerer; die Mauern trocknen leichter und schneller aus.

Nach V. Meyer werden dergleichen Hohlziegel in Paris jetzt schon vielfach angewendet, ihr Preis ist daselbst bereits über 25 Proc. billiger als der der massiven Steine.

§. 456.

Leichte oder schwimmende Ziegelsteine.

Die sogenannten leichten Ziegelsteine, welche auf dem Wasser schwimmen, waren schon den Alten bekannt. Der Historiker Posidonius und nach ihm Strabo sprechen von einer in Spanien vorkommenden thonartigen Erde, die man als Polirmittel des Silbers brauche und aus welcher man dort Bausteine forme, die auf dem Wasser schwimmen. Aehnliches geschehe auf einer Insel des tyrrhenischen Meeres und auf mehreren Punkten in Asien. Vitruvius Pollio, der römische Baumeister, hat sich über diese Steine als ein wegen seiner Leichtigkeit zum Bauen ganz besonders sich eignendes Material geäußert und auch Plinius hat Steine aus dieser bimssteinähnlichen, aber plastischen Masse als einen Gegenstand von großer Wichtigkeit erwähnt. Diese Thatsachen blieben Jahrtausende lang fast ganz unbeachtet,

weil das Material sich nur spärlich und vereinzelt fand, bis im Jahre 1791 der Italiener Giovane Fabroni aus einer als Bergmehl bezeichneten Kieselerde, die sich bei Santafiora in Toscana findet, schwimmende Ziegelsteine herzustellen lehrte, welche sich gut mit Mörtel verbanden und der Erweichung durch Wasser vollständig widerstanden; diese Steine leiteten die Wärme so gering, daß man ein Ende derselben in der Hand halten konnte, während das andere rothglühend war. Fabroni machte auf einem alten Fahrzeug das Experiment, eine viereckige Kammer aus solchen Steinen zu wölben und mit Schießpulver auszufüllen. Das mit Holz bedeckte Schiff brannte vollständig ab, und als der Boden der Pulverkammer weggebrannt war, versank es ohne Entzündung des Pulvers. Zu derselben Zeit entdeckte auch Faujas bei Coiron in Frankreich eine Art Bergmehl, die in ihren Eigenschaften mit dem aus Toscana völlig übereinstimmte, aber erst im Jahre 1832 durch die Bemühungen des Grafen de Nantes und des Bergwerkdirectors Fournet in Lyon Anwendung fand. Letzterer hob die Wichtigkeit dieser Steine für die Marine hervor. Die Pulverkammer, die Küche, die Herde der Dampfmaschinen, die Orte, wo Spirituosen aufbewahrt werden, lassen sich dadurch sicher machen. Ebenso wichtig sind diese Steine für die Gewölbe der Schmelzöfen und überhaupt für alle Oefen, in welchen bedeutende Hitze erzeugt wird, da diese Steine nicht schmelzen und sich nur wenig zusammenziehen. Früher hielt man das zur Fabrikation der schwimmenden Ziegelsteine geeignete Bergmehl allgemein für reine unorganische Substanz und sein Auffinden für einen zufälligen Umstand, weshalb denn seine technische Benutzung sich wenig verbreiten konnte. Ehrenberg hat jedoch 1842 nachgewiesen, daß diese Erdarten ihre Eigenthümlichkeiten dem Umstande verdanken, daß sie Zusammenhäufungen von Kieselpanzern von Infusorien sind und sich auch in Deutschland ziemlich häufig, so im Spree- und Havelthale, ja wol in allen unteren Flußgebieten und Küstenniederungen finden. Das unter den Häusern Berlins liegende, zuweilen sehr mächtige Infusorienlager ist frisch gegraben silbergrau, im trockenen Zustande pfeifenthonähnlich und weiß. Während ein gewöhnlicher Ziegelstein 2,70 Kilogr. wiegt, ist das Gewicht eines aus Berliner Infusorienthon dargestellten gleichgroßen Steines nur 0,45 Kilogr. Mit Wachs überzogene Stücke schwimmen wie Kork auf dem Wasser. Das stärkste Porcellanofenfeuer schmilzt sie nicht und verkürzt sie wenig. Durch Zusatz von etwas Thon oder Lehm wird die Festigkeit den gewöhnlichen Mauersteinen gleich.

§. 457.

Feuerfeste Steine.

Die feuerfesten Steine (briques réfractaires, *fire bricks*) oder Charmottesteine werden anstatt der gewöhnlichen Backsteine zur Construction aller solchen Feueranlagen angewendet, wo diese schmelzen würden. Man stellt dieselben aus einem feuerbeständigen, an Kiesel- und Thonerde reichen, aber an Kalk, Eisenoxydul und Alkalien armen Thone her. Um dessen Strengflüssigkeit zu steigern und das Schwinden und Rissigwerden beim Brennen zu verhindern, mischt man den Thon mit schon gebranntem Thon (Charmotte), Sand, Kohle, Koks u. s. w. Nach Leplay ist die mittlere Zusammensetzung aller bei den Waleser Hüttenprocessen benutzten feuerfesten Thone folgende:

Kieselerde	79,5
Thonerde	20,0
Magnesia	0,3
Eisenoxyd	0,2

Bei der Fabrikation feuerfester Steine ist zu berücksichtigen, daß es hauptsächlich zweierlei Dinge sind, welche auf Erweichung und Schmelzung eines dem Feuer ausgesetzten feuerfesten Steines hinwirken: ein hoher Hitzgrad an sich, dann ein gleichzeitiger Angriff von Agentien, die wie Flugasche, alkalische Dämpfe, schmelzende Alkalien und Metalloxyde als Flußmittel wirken. Daraus folgen für die Darstellung zweierlei Gesichtspunkte, im letztern Falle dürfen nur feuerfeste Thone Bestandtheile sein, im erstern Falle sind kieselige Zusätze zulässig.

Die besten feuerfesten Steine, die in Deutschland bei der Anlage von Hüttenwerken Anwendung finden, kommen noch immer von Stourbridge in Staffordshire oder aus Schottland. In Anbetracht des hohen Preises dieser Materialien ist es zu verwundern, warum man in Deutschland nicht selbst feuerfeste Materialien in hinreichender Menge fabricirt. In der Regel führt man an, daß es in Deutschland an einem geeigneten Thone mangele, thatsächlich aber scheint der Grund für die geringe Qualität der deutschen feuerfesten Steine in einer ungeeigneten Behandlung bei der Fabrikation zu liegen. Nach der Beschreibung von Gurlt wendet man zur Fabrikation der feuerfesten Steine zu Garnkirk in Schottland als Material einen grauen, bituminösen, wenig sandigen Schieferthon an, welcher der schottischen Steinkohlenformation angehört und dem Kohlensandstein untergeordnet, mit diesem und mit Flötzen von Steinkohlen und Kohleneisenstein wechsellagert. Der zu Tage geförderte Schieferthon wird in Halden von 15 — 20 Fuß Höhe aufgestürzt, wo er 2—3 Jahre liegen muß, um zu verwittern. Während dieser Zeit wird

der Thon wesentlich verändert. Er nimmt eine hellere Farbe an, vergrößert sein Volumen und zerfällt zu einem Pulver, das sich in der Hand ballen läßt und verliert den etwaigen Schwefelkiesgehalt durch Verwittern und Auslaugen der entstandenen Eisensalze durch das Regenwasser. Der reife Thon wird in die Fabrik gebracht, wo er zur Bearbeitung kommt. Zunächst wird der Thon in gewöhnlichen Quetschmühlen auf einem feststehenden eisernen Teller zerquetscht und dann durch sehr feine Drahtsiebe geworfen. Das Durchgefallene wird mit wenig Wasser in einer Thonschneidemaschine sorgfältig bearbeitet. Der so vorbereitete Thon gelangt in die Formerei, in welcher das Streichen der Ziegelsteine theils mit der Hand, theils mit Maschinen geschieht. Das Streichen mit der Hand geschieht auf gewöhnliche Weise, nur muß man, da der Thon trocken geformt wird, denselben stärker in die hölzernen Formen einpressen, als es gewöhnlich der Fall ist. Zum Theil bedient man sich zum Formen der Steine auch einer Formmaschine, in welcher das fast trockne Thonpulver mittelst einer hydraulischen Presse gepreßt wird. Große feuerfeste Steine für Hohofengestelle u. s. w. werden ebenfalls mit der Hand in hölzernen Schablonen geformt und verlangen nun beim Trocknen eine besonders sorgfältige Behandlung, namentlich ein gleichmäßiges Einformen unter verstärktem Drucke, weil sie außerdem beim Trocknen und Brennen leicht Risse bekommen würden. Die Trockenräume werden durch Kanalheizung erhitzt. Da man bei der Herstellung der Fabrikate so wenig Wasser als möglich anwendet, so ist das Austrocknen schon nach wenig Tagen so weit beendigt, daß die Steine dem Brennofen übergeben werden können. Gurlt ist der Ansicht, daß das in Schottland übliche Verfahren zur Herstellung feuerfester Steine auch für deutsche Verhältnisse geeignet sein möchte, namentlich dort, wo feuerfester Thon oder ein Material, aus welchem dieser bereitet werden kann, in der Nähe von Steinkohlen vorkommt. Die Aufsuchung von hiezu tauglichem Schieferthon wird um so leichter sein, da in Deutschland kaum irgend eine Formation durch Bergbau so vollständig aufgeschlossen und leicht zugänglich geworden ist, als gerade die Steinkohlenformation.

Man fertigt aus der Masse für feuerfeste Steine nicht nur Steine, sondern auch Futter für Oefen in Kreissegmenten, Platten, Röhren, Kapseln für Porcellan und Steingut, Muffeln für das Einbrennen von Porcellanfarben, Beschläge in Fabriköfen u. s. w.

§. 458.

Thonröhren.

Die Thonröhren dienen theils als Wasserleitungsröhren, theils zur Anlage unterirdischer Wasserabzüge auf nassen Grundstücken (die sogenannten

Drains, drains, *under-drains*). Die in letzter Hinsicht angewendeten Röhren heißen Drainröhren (tuyaux de drainage, *drain-tiles*).

Gewöhnlicher Ziegelthon läßt sich zur Fabrikation der Drainröhren verwenden, doch muß er besonders sorgfältig zubereitet werden. Man muß den Thon schon vor Winter auswerfen, gut durcharbeiten und von allen Klumpen, Steinen und andern fremden Stoffen befreien. Bei gutem Thon genügt ein mit Schlämmen verbundenes tüchtiges Durchkneten mit Händen und Füßen; in neuerer Zeit und namentlich beim großen Betriebe wendet man hiezu jedoch häufiger die Thonschneidemaschine an. Einfacher und wohlfeiler als die Maschine ist das Clayton'sche Sieb, eine mit runden Löchern versehene eiserne Platte, die in jeder Drainröhrenmaschine angebracht werden kann. Ehe man zur Fabrikation der Röhren selbst schreitet, läßt man den Thon mit Hülfe der Maschine durch das Clayton'sche Sieb gehen. Die Herstellung der Röhren geschieht auf den Drainröhrenpressen, deren Construction leicht zu verstehen ist. Wird Thonbrei aus einem damit gefüllten Behälter, mittelst eines Stempels, durch eine kreisrunde Oeffnung herausgepreßt, in deren Mittelpunkt concentrisch ein etwas kleinerer Pfropf feststehend angebracht ist, so erhält, dem ringförmigen Durchgangsraume entsprechend, der hervortretende Thonkörper die Gestalt einer Röhre. Die Bewegung des Stempels wird durch eine Schraube, durch Räderwerk und Zahnstange, durch eine hydraulische Presse oder durch Dampfdruck zuwegegebracht. Das Austreten der Thonröhren findet entweder in horizontaler oder in verticaler Richtung (von oben nach unten) statt. Letztere erfordert natürlich eine durch ihre Höhe unbequeme Bauart der Maschine, eignet sich aber besser für Thonröhren von größerer Dimension, weil das weiche Rohr in horizontaler Lage durch sein eignes Gewicht sich plattdrückt.

§. 459.

Unter den vielen Constructionen von Drainröhrenpressen seien die von Clayton, Williams, Whitehead und Ainslie erwähnt.

Die Drainröhrenpresse von Clayton (Fig. 210) ist eine der verbreitetsten Maschinen der Art; man kann mit ihr die Röhren, je nach ihrer Stärke, sowol horizontal, als auch senkrecht anfertigen, und da die Maschine mit 2 Cylindern versehen ist, von denen der eine immer wieder mit feuchtem Thon gefüllt wird, während sich der andere noch unter der Presse befindet, wird dadurch jeder Zeitverlust vermieden. Die Formen bestehen in Ringen aus Stahl von dem äußern Durchmesser der zu pressenden Röhren und ebenfalls stählernen Scheiben von dem Durchmesser der innern Höhlung der Röhren; diese Scheiben sind genau in der Mitte der Oeffnungen befestigt, so daß

zwischen ihnen und den äußeren Formen ringförmige Oeffnungen bleiben, durch welche der Thon herausgequetscht wird. Durch Auswechselung der Formen ist man im Stande, beliebig dickere und dünnere Röhren herzustellen.



Fig. 210.

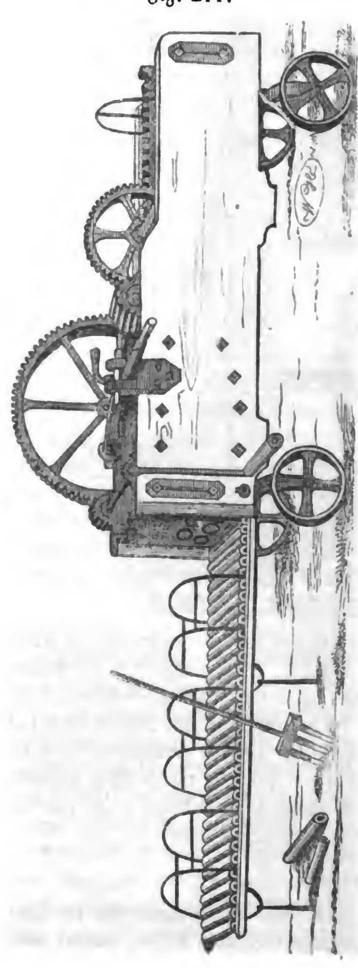
Um den aus den Formen tretenden Röhren eine horizontale Unterlage zu geben, befindet sich an der Maschine ein Rolltisch. Das Abschneiden der Röhren geschieht durch gespannte Drähte, die sich in einem Rahmen befinden. Sind fünf Formen vorhanden, so werden die dadurch gebildeten Röhren durch das Herunterschlagen des Rahmens gleichzeitig in 4 Stücke zerschnitten; die so erhaltenen zwanzig Drainröhren werden zum Trocknen auf die Seite geschafft. Eine solche mit Thonsieb versehene Maschine liefert in einem Tage, von vier Menschen bedient, 8000 Röhren von 2 Zoll Durchmesser.

§. 460.

Bei der Maschine von Williams (Fig. 211) befindet sich der Thon in einem liegenden, mit einer Zahnstange versehenen Kasten, welcher durch

ein Wellrad von oben wirkend fortgeschoben wird. Die Abschneidevorrichtung besteht aus Bügeln mit eingespannten Messingdrähten und wirkt in schräger Seitenrichtung von Oben.

Fig. 211.

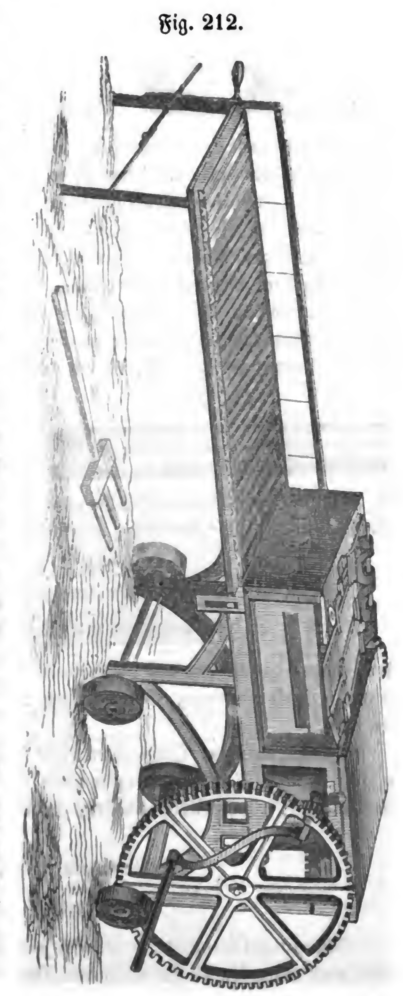


Die Whitehead'sche Doppeldrainröhrenpresse (Fig. 212) ist nach demselben Principe construirt, wie die vorhergehende, mit dem Unterschiede jedoch, daß die Zahnstange nicht leer zurückzugehen braucht, sondern auf jeder Seite einen Kasten regiert. Die Röhren kommen auf beiden Seiten der Presse heraus und laufen auf den Rolltischen hin. Diese Maschine liefert täglich bis zu 10,000 Fuß einzöllige Röhren und eignet sich daher besonders für die Röhrenfabrikation im Großen, die Maschine von Williams ist dagegen für den gewöhnlichen Betrieb weit mehr am Platze, da sie weniger Menschen zur Bedienung erfordert und daher auch wohlfeiler arbeitet. Die Anwendung dieser Maschine ist folgende: Der feuchte Thon wird in die geöffneten Kästen gebracht und zwar so, daß so wenig als möglich Zwischenräume bleiben. Man schließt die Kästen mit Hülfe eines eisernen Sperrhebels und läßt dann gleichmäßig drehen; dadurch wird die Zahnstange in Bewegung gesetzt, an deren Ende sich eine eiserne Platte befindet, die den Thon durch die in der Vorderseite (und Hinterseite bei der Whitehead'schen Presse) eingesetzten Schablonen oder Formen drückt. Die so gebildeten Röhren werden vom

Rollbett, einem mit kleinen Holzwalzen horizontal besetzten Gestell, aufgenommen und fortgeführt.

Die Presse von Ainslie (aus Carlisle in England) arbeitet continuirlich und ist für Göpel und Dampfbetrieb eingerichtet. Zwei Walzen von 18 Zoll Durchmesser ergreifen den Thon und drücken ihn durch die Röhrenschablonen. Zugleich aber ist hinter den Walzen ein Cylinder angebracht, in welchem eine mit Messern besetzte Welle sich umdreht und den eingetrockneten Thon zuerst vollständig zerschneidet und vermischt. Erwähnenswerth ist noch die Drainröhrenpresse von Tussaud in Paris, in welcher sich in einer eisernen, kaum einen Zoll weiten starken Röhre eine breite, aus einzelnen, schief gegen die Welle stehenden Scheiben gebildete Schraube dreht, die den Thon senkrecht nach unten gegen die Schablonen drückt. Zugleich läuft eine Kette ohne Ende, deren Glieder genau zwischen die Gänge der Schraube passen, längs derselben herab und bewirkt, durch die Bewegung der Schraube selbst, das Reinigen derselben von festklebendem Thon. Diese Presse liefert nur eine Röhre und läßt sich überdies nur schwierig bewegen.

Fig. 212.



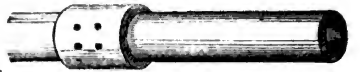
§. 461.

Was die Form der Drainröhren betrifft, so hat sich erfahrungsmäßig die Gestalt eines hohlen Cylinders (Fig. 213) als die vortheilhafteste er-

Fig. 213.



Fig. 214.

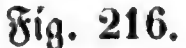


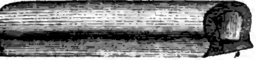
wiesen, theils, weil sie in dieser Form am regelmäßigsten und billigsten herzustellen sind, theils aber auch, weil sie beim Legen die wenigste Mühe machen. Die Röhren werden in der Regel nur stumpf aneinander gelegt; sollen sie fester verbunden werden, so geschieht dies durch einen Kupplungsmuff, womit die Enden von je zwei Röhren versehen werden (Fig. 214); damit das Wasser seinen Weg durch dieselben finden könne, werden diese Muffe an verschiedenen Stellen durchlöchert. Man hat auch hie und da versucht, die Enden der Röhren mit Lappen ineinander greifen zu lassen, wie es in Fig. 215 angedeutet ist. Eine Form von Drainröhren, wie man sie in England häufig sieht, ist

Fig. 215.



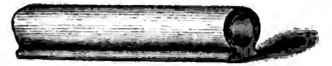
Fig. 216.





die mit hufeisenförmigem Durchschnitte (Fig. 216). Auch die Eiform (Fig. 217) wird als zweckmäßig empfohlen, weil das spitzige Ende dieser

Fig. 217.



Form einen ausgehöhlten und engen Kanal für das Wasser bildet, in welchem es eine so starke Strömung erhält, daß fast aller Absatz in den Röhren vermieden wird.

Das Brennen der Drainröhren bietet keine Schwierigkeit dar und kann in gewöhnlichen Ziegelöfen vorgenommen werden. Es liegt in der Natur der Drainage, daß die Röhren nicht glasirt werden dürfen.

Die Schmelztiegel.

§. 462.

Schmelztiegel (creusets, crucibles, *melting pots*) sind feuerfeste, in der Regel nach unten konisch sich verengende Thongefäße, welche zum Schmelzen von Metallen und Legirungen, zu Reductionen und zu vielen anderen Zwe-

cken ausgedehnte Anwendung finden. Im Allgemeinen müssen Schmelztiegel folgende vier Bedingungen erfüllen: 1) ohne Risse oder Sprünge zu erhalten, sehr starken Temperaturwechsel ertragen; 2) feuerbeständig sein; 3) so wenig als möglich von den darin zu schmelzenden Substanzen angegriffen werden und 4) weder flüssige noch gasartige Substanzen hindurchlassen. Sehr schwer lassen sich alle diese Bedingungen vereinigen. Glücklicherweise hat man diese Anforderungen nur selten gleichzeitig an einen Tiegel zu machen.

Um den Tiegeln einen gewissen Widerstand gegen Temperaturwechsel zu ertheilen, setzt man zu dem Thone verschiedene für sich unschmelzbare Substanzen, welche zugleich die Eigenschaft besitzen, durch die Wärme nicht zusammengezogen zu werden. Man nennt solche Zusätze Cämente und benutzt hierzu Quarzsand, gebrannten und gepulverten Thon und Tiegelscherben (Charmotte), Graphit und Koks. Je größer der Cämentzusatz ist, desto mehr sind die Tiegel fähig, plötzliche Temperaturveränderungen zu ertragen, desto geringer ist aber auch ihre Festigkeit und desto poröser und durchdringlicher sind sie, ja, wenn mit dem Zusatze eine gewisse Grenze überschritten worden ist, so zeigt die Masse so wenig Consistenz, daß es nicht mehr möglich ist, sie zu formen. Je bindender ein Thon ist, einen desto größern Cämentzusatz verträgt er.

Folgende werthvolle Erfahrungen über die Verfertigung feuerfester Schmelzgefäße hat Leschen, Director der Porcellanfabrik in Fürstenberg (Braunschweig), gesammelt:

1) Ein an Thonerde reicher und so viel als möglich eisenfreier Thon ist das beste Material zur Anfertigung feuerbeständiger Tiegel;

2) Ein Zusatz von Kiesel ist nicht vortheilhaft; obgleich er das zu starke Schwinden verhütet, wird doch die Kieselerde zu leicht von dem Eisen angegriffen;

3) Der beste Zusatz zur Verhütung des zu starken Schwindens ist hart gebrannter Thon in nicht zu groben Körnern;

4) Zusatz von Graphit oder Koks ist nützlich, um das Schwinden der Masse zu verhindern; zur Erhöhung der Strengflüssigkeit tragen jedoch diese Substanzen nicht bei;

5) In dem Verhältnisse, in welchem man Graphit oder Koks zusetzt, muß man vom Cäment abziehen, sonst würde die Masse zu kurz werden und sich nicht gut verarbeiten lassen;

6) Der Boden muß mit den Seitenwänden der Tiegel keinen scharfen Winkel machen; der Boden muß ferner $^1/_3$ dicker sein als die Seitenwände, und die Dicke der letztern muß mit der Größe der Tiegel zunehmen.

§. 463.

Die Tiegel aus reinem Thone sind nicht absolut schmelzbar, sondern erweichen und biegen sich bei großen Hitzegraden. Diese Nachtheile vermindert man durch Versatz des Thones mit den oben genannten Cämenten, welche ein festes Gerippe bilden, an das der Thon, wenn er erweicht, adhärirt; dadurch wird das Schwinden verhindert. Damit die Tiegel so wenig als möglich von den Substanzen, welche darin geschmolzen werden sollen, angegriffen werden, müssen sie sehr dicht und von feinem Korne sein. Außerdem müssen sie in der Art zusammengesetzt sein, daß die darin zu schmelzenden Körper keine oder nur wenig Verwandtschaft zu ihren Bestandtheilen haben. Die Metalle und deren nicht oxydirte Verbindungen greifen weder den Thon noch den Graphit an. Leicht reducirbare Oxyde zerstören nach und nach die Graphit- und Kokstiegel, indem die kohlige Substanz verbrennt. Die Substanzen, welche am schwierigsten längere Zeit in einem Tiegel geschmolzen werden können, ohne denselben zu zerstören, sind die Alkalien und Erden, Blei- und Wismuthoxyd, leichtflüssige Silicate und Borate. Diese Körper greifen den Tiegel Schicht für Schicht an, lösen dessen Bestandtheile und machen ihn endlich so dünn, daß er nicht mehr Festigkeit genug besitzt, um dem Drucke der in ihm enthaltenen Flüssigkeit zu widerstehen. Unter übrigens gleichen Umständen werden Tiegel von lockerer Masse leichter angegriffen und zerfressen als Tiegel, deren Masse dichter ist, weil die chemisch wirkende geschmolzene Substanz sich bis zu einer gewissen Tiefe in die lockere Masse hineinzieht, was bei dichten Massen nicht stattfindet, daher eine größere Oberfläche angreift und folglich leichter auflöst.

Zu den bekanntesten Schmelztiegeln gehören die hessischen, welche in der Stadt Almerode und dem Dorfe Epterode im Kurfürstenthume Hessen gefertigt werden.

Der Thon (aus 71 Th. Kieselerde, 25 Th. Thonerde und 4 Th. Eisenoxyd bestehend) wird geschlemmt, mit $^1/_3$ seines Gewichtes Quarzsand gemengt, zerstoßen, zerschnitten, stark durchgearbeitet und nach einigen Tagen zu Tiegeln geformt, welche man nach dem Trocknen in Oefen, die sich von den gewöhnlichen Töpferöfen nicht wesentlich unterscheiden, brennt. In Folge des Zusatzes von grobem Sand ist die Masse der Tiegel sehr rauh, daher zu gewissen Arbeiten wie zum Schmelzen edler Metalle nicht geeignet; dagegen ist ihnen durch diesen Zusatz eine größere Haltbarkeit ertheilt worden, da die Masse durch den gröbern Sand porös wird und sich daher schneller ausdehnen und zusammenziehen kann, als eine dichtere Tiegelmasse. Sie vertragen alkalische und bleihaltige Flüsse, schmelzen aber eher als Schmiedeeisen. Um

sie vor dem Zerfressen durch Alkalien zu sichern, überstreicht man ihre innere Fläche mit einem Brei von Kreide oder mit Kalkmilch und läßt den Anstrich vollkommen trocknen.

Speckstein eignet sich sehr zur Herstellung von feuerbeständigen Tiegeln. Durch Vermischung mit Thon verliert der Speckstein seine Feuerbeständigkeit.

In früherer Zeit gingen die hessischen Tiegel in großer Menge nach Frankreich, gegenwärtig stellt man aber dort Tiegel dar, welche allen Anforderungen entsprechen, so z. B. die pariser Tiegel, aus der Fabrik von Beaufay, welche aus 1 Th. ungebrannten und 2 Th. gebrannten Thons von Andenne (aus 52 Th. Kieselerde, 27 Th. Thonerde, 2 Th. Eisenoxyd und 19 Th. Wasser bestehend) gefertigt werden; ihre Masse ist sehr fein, und damit sie innen und außen glatt und eben sind, werden sie mit einer dünnen Schicht ungebrannten reinen Thones überzogen.

Die Graphittiegel (Ipser, Passauer oder Hafnerzeller Tiegel, creusets de plombagine, *black-lead crucibles*) werden aus 1 Th. feuerbeständigem Thone von Schildorf und Freudenberg bei Passau und 3—4 Th. natürlichem Graphit (einem Gemenge von Thon und Graphit) angefertigt.

Der Graphit wird in Hafnerzell in eigenen Pochwerken durch zackige Stempel, welche die weichen Theile allein zermalmen, die harten aber unverletzt lassen, gepocht; ist er zu feucht, so trocknet man ihn auf Horden vor dem Stampfgebäude an der Sonne. Da der Graphit für sich mit Wasser keine bildsame Masse giebt, so wird feuerfester Thon zugesetzt, und zwar nimmt man zu den besten Tiegeln gleiche Theile dem Gewicht nach und vereinigt sie auf einem gepflasterten Boden durch Treten.

Die Bearbeitung der Tiegel geschieht auf der Drehscheibe, die unten keine eigentliche Scheibe hat, sondern Felgen, weil der Graphit die Scheibe zu schlüpfrig und glänzend machen würde, so daß der Fuß abrutscht. Bei großen Schmelztiegeln werden zum Formen eines Tiegels vier Arbeiter erfordert; der erste formt eine oben abgerundete Graphitmassesäule (den Boden), der zweite richtet die Aufsätze, ungefähr 10—15 Zoll lange Wülste, vor, der dritte zieht, am Boden sitzend, die Scheibe und der vierte arbeitet, neben der Drehscheibe stehend, mit geschlossener Faust eine verhältnißmäßige Vertiefung in die Graphitsäule, zieht den Tiegel durch allmäliges Aufsetzen der Wülste auf und giebt ihm die gewünschte Form.

Die geformten Tiegel werden im Freien übertrocknet, im Winter in eigenen Trockenstuben, in welche die warme Luft der Brennöfen geleitet wird. Wenn die Tiegel so hart sind, daß man sie abheben kann, so werden sie innen und außen geglättet, hierauf zum zweiten Male auf die Drehscheibe gesetzt, die scharfen Kanten mit einem eisernen Instrumente abgerundet, das Fabrik-

zeichen nebst Angabe der enthaltenen Mark eingedrückt, vollends getrocknet und in einem eigenen Ofen schwach gebrannt.

Man fertigt dreieckige und konische, benennt sie nach dem Markgewicht, demnach 10, 30, 50, 100, selbst 1200märker u. s. w. Sie ertragen den höchsten Temperaturwechsel, ohne Risse oder Sprünge zu bekommen, und schwinden höchst selten, nicht weil sie absolut unschmelzbar sind, sondern weil der Graphit das Schmelzen verhindert. Die Graphittiegel dienen besonders zum Schmelzen edler Metalle, da an der glatten Oberfläche nichts hängen bleibt, zum Schmelzen von Gußstahl, Messing, Rothmetall- und andern Kupferlegirungen, nicht aber zum Schmelzen von Glasflüssen.

Da der Graphit selten vorkommt, so hat man ihn durch künstliche Gemenge zu ersetzen gesucht und die Erfahrung hat gelehrt, daß treffliche Schmelztiegel dadurch erzeugt werden können, wenn man feuerbeständigen Thon mit gut ausgeglühten und gepulverten Koks versetzt. Nach Anstey fertigt man in England aus 2 Th. Thon von Stourbridge (aus 63,7 Th. Kieselerde, 20,7 Th. Thonerde, 4 Th. Eisenoxyd und 10,3 Th. Wasser bestehend) und 1 Th. Koks aus den Glasfabriken Tiegel, in denen 16 Schmelzungen vorgenommen wurden. Zu Tiegeln für Messing und Rothmetall empfiehlt Anstey eine Masse aus 9 Th. gedachten Thons, 2 Th. gepulverten Tiegelscherben, 1 Th. Koks und 1 Th. Pfeifenthon. Mit letzterem wird die innere Tiegelfläche überzogen, um die Oberfläche glatt und eben zu machen. Tiegel aus 8 Vol. Stourbridgethon und Charmotte, 5 Th. Kokspulver und 4 Th. Graphit gaben bei Versuchen in der königl. Eisengießerei zu Berlin sehr befriedigende Resultate. Sie hielten 23 Schmelzungen von 76 Pfd. Gußeisen aus und ertrugen auch die höchsten Temperaturen, so daß selbst Schmiedeeisen darin geschmolzen werden konnte.

§. 464.

Das Formen der Tiegelmasse geschieht auf verschiedene Art: entweder und zwar am häufigsten mit Hülfe der Töpferscheibe, oder in Formen von Messing, Thon, Holz u. s. w., ferner dadurch, daß man die Masse aus Matrizen von Holz (das Formholz), welche die Weite des Tiegels im Lichten haben, mit den Händen schlägt, oder der halbtrockenen Masse mit schneidenden Werkzeugen auf der Scheibe die gehörige Form giebt.

Ferner wendet man noch das Gießen der Masse an, welches von Cameron von Glasgow 1821 zuerst angegeben wurde. Es besteht in Folgendem: Man fertigt eine Form von Gyps, der Länge nach aus zwei zusammenpassenden Hälften. Ferner macht man den Thon mit Wasser zu einem dünnen Brei an und läßt diesen durch ein Sieb laufen; von dem sich

aus der Flüssigkeit absetzenden Thon wird das Wasser abgegossen und zu 17 Th. des erstern fügt man 7 Th. Sand oder Cäment. In die trockne Gypsform füllt man den Brei und läßt denselben eine halbe Stunde lang darin. Der Gyps saugt viel Wasser ein und ein Theil der consistent gewordenen Masse legt sich an die innere Fläche der Form an. Hierauf gießt man aus dieser das noch Flüssige heraus, füllt sie nach einigen Minuten von Neuem mit dem Thonbreie an, gießt das Flüssige wieder ab und wiederholt diese Operation so oft, bis das geformte Stück die gewünschte Stärke zeigt. Sobald das Stück durch Trocknen den nöthigen Zusammenhang erhalten hat, um dasselbe, ohne es zu beschädigen, anfassen zu können, öffnet man die Form und nimmt es heraus.

Bei Anfertigung von sehr großen Schmelztiegeln, wie man sie z. B. bei Lüttich zum Schmelzen des Zinkes braucht, wird nach Poncelet auch auf die Weise verfahren, daß man mit der Thonmasse hohle Cylinder füllt, die Masse mittelst hydraulischer Pressen zusammendrückt und mit Bohrern von geeigneter Form ausbohrt.

Die in England und auf dem Continent zum Gußstahlschmelzen angewendeten Tiegel werden aus einer Mischung von gleichem Volumen Thon von Stourbridge und Thon von Stannington, $^1/_{10}$ Volumen gestoßener Tiegelscherben, $^1/_{100}$ Volumen gepulverten Koks und dem zur Breibildung nöthigen Wasser durch Pressen in gußeisernen Formen hergestellt. Sie werden in England gewöhnlich ungebrannt verkauft und nur für die Ausfuhr gebrannt.

Zusätze und Verbesserungen zum II. Band.

Salpeter.

(Zu Seite 57.) Ueber die Erzeugung von Salpeter durch Zersetzen von Chilisalpeter mittelst Chlorkalium, ist von Anthon eine Abhandlung veröffentlicht worden, die wir im Auszuge mittheilen. Es hat sich das folgende Fabrikationsverfahren als das vortheilhafteste herausgestellt: Man erhitzt in einem gußeisernen Mörser so viel oder etwas mehr Wasser, als man Chilisalpeter in Arbeit zu nehmen gedenkt, und fängt an, denselben unter Umrühren einzutragen. Sobald die Flüssigkeit siedet, giebt man unter fortwährendem Umrühren das vorher abgewogene Chlorkalium hinein und erhält die Mischung eine halbe Stunde lang im Kochen. Die Salze lösen sich hierbei nicht zu einer klaren Flüssigkeit, da es an der erforderlichen Menge Wasser fehlt, um alles sich bildende Kochsalz in Auflösung erhalten zu können. Letzteres schwimmt als Krystallmehl in der Flüssigkeit herum. Zur Beseitigung desselben wendet man den Pfuhleimer (Bd. II. p. 51) an, man hängt zu diesem Zwecke eine oder mehrere irdene oder metallene Schalen an Schnüren oder leichten Ketten in die Flüssigkeit. Sobald sich diese Schalen mit Kochsalz gefüllt haben, nimmt man sie heraus, entleert sie und bringt sie sofort wieder in den Kessel zurück. Von Zeit zu Zeit wird mittelst einer eisernen Stange der Kesselboden von dem abgeschiedenen Kochsalz befreit. Das abgeschiedene Kochsalz wird abgewaschen und die ablaufende Flüssigkeit mit dem Kesselinhalt gemischt. Man fährt so mit dem Kochen, dem Beseitigen des niederfallenden Kochsalzes, dem Losstoßen des am Kesselboden abgeschiedenen Kochsalzes fort, bis die Flüssigkeit im Kessel etwa 40 — 42° (heiß gewogen) zu erkennen giebt. Man unterbricht nun das Heizen, bedeckt den Kessel und läßt ihn ruhig stehen, damit die Flüssigkeit sich kläre; darauf zieht man sie mit Hülfe eines bleiernen Hebels in die Krystallisirgefäße ab, in denen der Kalisalpeter und zwar fast stets ohne beigemengtes Kochsalz heraus

krystallisirt. Nach dem Abtropfen enthält der so erhaltene Rohsalpeter bereits weniger als 1 Proc. Chlornatrium. Durch Waschen und Umkrystallisiren (nach dem gewöhnlichen Verfahren) erhält man den Kalisalpeter vollkommen rein.

Schießpulver.

(Zu Seite 69.) **Bunsen** und **Schischkoff** haben Beiträge zur chemischen Theorie der Verbrennung des Pulvers geliefert, wobei es sich zunächst um die Beantwortung folgender Fragen handelte:

1) Wie ist der bei der Pulverexplosion zurückbleibende feste Rückstand zusammengesetzt?

2) Woraus besteht der Pulverrauch?

3) Welche Zusammensetzung haben die bei der Explosion des Pulvers gebildeten Gase?

4) Wie viel Rückstand und Rauch einerseits und wie viel Gase andererseits giebt ein bestimmtes Gewicht Pulver?

5) Wie groß ist die Verbrennungswärme des Pulvers und wie hoch die Temperatur seiner Flamme?

6) Wie groß ist der Druck der Pulvergase, wenn das Pulver in dem Raume, welchen es im gekörnten Zustande einnimmt, explodirt, unter der Voraussetzung, daß keine Wärme durch Strahlung und Mittheilung verloren geht?

7) Welches ist die theoretische Arbeit, die das Pulver zu leisten vermag?

Das zu allen Versuchen dienende Jagd- und Scheibenpulver hatte folgende Zusammensetzung:

	Salpeter	78,99
	Schwefel	9,84
Kohle	Kohlenstoff	7,69
	Wasserstoff	0,41
	Sauerstoff	3,07
	Asche	Spur
		100,00

Der Pulverrückstand bestand aus:

schwefelsaurem Kali	56,62
kohlensaurem Kali	27,02
unterschwefligsaurem Kali	7,57
Schwefelkalium	1,06
Kalihydrat	1,26
Schwefelcyankalium	0,86
Salpeter	5,19
Kohle	0,97

kohlensaurem Ammoniak Schwefel	} Spuren
	100,55

Aus dieser Analyse geht hervor, daß der Pulverrückstand wesentlich aus schwefelsaurem und kohlensaurem Kali und nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, aus Schwefelkalium besteht.

Für den Pulverrauch wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

schwefelsaures Kali	65,29
kohlensaures Kali	23,48
unterschwefligsaures Kali	4,90
Schwefelkalium	—
Kalihydrat	1,33
Schwefelcyankalium	0,55
Salpeter	3,48
Kohle	1,86
Ammoniakſesquicarbonat	0,11
	100,00

Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß der Pulverrauch wesentlich ebenso wie der Pulverrückstand zusammengesetzt ist, nur ist der Schwefel und der Salpeter des Pulvers darin etwas vollständiger zu schwefelsaurem Kali verbrannt und statt des fehlenden Schwefelkaliums tritt kohlensaures Ammoniak auf.

Die gasförmigen Verbrennungsproducte zeigten sich in 100 Volumen folgendermaßen zusammengesetzt:

Kohlensäure	52,67
Stickstoff	41,12
Kohlenoxyd	3,88
Wasserstoff	1,21
Schwefelwasserstoff	0,60
Sauerstoff	0,52
Stickoxydul	—
	100,00

Die festen Verbrennungsproducte (Rückstand und Rauch), die sich mit vorstehenden Gasen bildeten, bestanden aus:

schwefelsaurem Kali	62,10
kohlensaurem Kali	18,58
unterschwefligsaurem Kali	4,80
Schwefelkalium	3,13
Schwefelcyankalium	0,45
Salpeter	5,47
Kohle	1,07
Schwefel	0,20
Ammoniakſesquicarbonat	4,20
	100,00

Die Umsetzung, welche das Schießpulver beim Abbrennen erleidet, läßt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

1 Grm. Pulver	Salpeter		0,789	giebt verbrannt
	Schwefel		0,098	
	Kohle	C	0,076	
		H	0,004	
		O	0,030	

		Grm.
Rückstand 0,680	KO, SO_3	0,422
	KO, CO_2	0,126
	KO, S_2O_2	0,032
	KS	0,021
	KC_2NS_2	0,003
	KO, NO_5	0,037
	C	0,007
	S	0,001
	$2NH_4O, 3CO_2$	0,028

		Grm.		Kubikcentimeter
Gase 0,314	N	0,099	=	79,40
	CO_2	0,201	=	101,71
	CO	0,009	=	7,49
0,994	H	0,0002	=	2,34
	SH	0,0018	=	1,16
	O	0,0014	=	1,00
				193,10

Für die Verbrennungswärme, d. h. für die Erhitzung in Centesimalgraden, welche 1 Gewichtstheil abbrennenden Pulvers in einem gleichen Gewicht Wasser erzeugt, fand man 643°, 9, eine Zahl, welche nach Vornahme der Correction auf 619°, 5 reducirt wird. Dividirt man letztere Zahl durch die specifische Wärme der Verbrennungsproducte des Pulvers, so erhält man für die Temperatur der Flamme des frei in der Luft verbrennenden Pulvers 2993° C. Verbrennt man das Pulver in einem geschlossenen Raume, in welchem sich die Gase nicht ausdehnen können, so wird die Temperatur der Flamme eine andere. Man erhält diese Temperatur, wenn man die Verbrennungswärme durch die specifische Wärme bei constantem Volumen 0,185 dividirt. Man erhält auf diese Weise für die Flammentemperatur des Pulvers, dessen Gase in einem geschlossenen Raume entstehen und sich nicht frei ausdehnen können, 3340° C.

Ein Pulver von der Zusammensetzung des von dem Verfasser benutzten, welches in einem Geschützlaufe hinter dem Geschosse explodiren und dabei die oben nachgewiesene Zersetzung erleiden würde, kann in Folge des bei der Verbrennung unvermeidlichen Wärmeverlustes niemals einen Druck auf die Geschützwandung ausüben, welcher eine Höhe von 4500 Atmosphären erreicht.

Was das Maximum des mechanischen Effectes, d. h. die theoretische Arbeit des Pulvers betrifft, so fanden die Verfasser, daß 1 Kilogr. des unter-

suchten Pulvers, wenn es die oben angegebene Zersetzung erleidet, eine theoretische Arbeit von 67,410 Meterkilogr. leistet.

Soda.

(Zu Seite 190.) In Frankreich soll die Fabrikation von Soda aus Kryolith, $Al_2 Fl_3, 3 Na Fl$ (vergl. Bd. I. p. 203) sich Bahn brechen. 100 Th. dieses Minerals würden, wenn man sie mit Kalkmilch kocht oder mit Aetzkalk glüht, 57 Th. Natronhydrat und 24,4 Th. aufgelöste Thonerde geben, wenn man eine Zersetzung nach folgendem Schema annimmt:

Kryolith $Al_2 Fl_3, 3 Na Fl$	geben	Natronhydrat $3 NaO, HO$
Kalkhydrat $6 CaO, HO$		Thonerde $Al_2 O_3$
		Fluorcalcium $6 Ca Fl$
		Wasser $3 HO$.

Die Thonerde könnte man ohne Schwierigkeit beseitigen, indem man in die alkalische Lösung Kohlensäure leitete, wodurch man ein sehr reines kohlensaures Natron gewinnen würde. Man könnte aber auch die thonerdehaltige Natronlauge ohne Weiteres zur Seifenbereitung benutzen, wie es ja auch bereits hier und da geschehen ist.

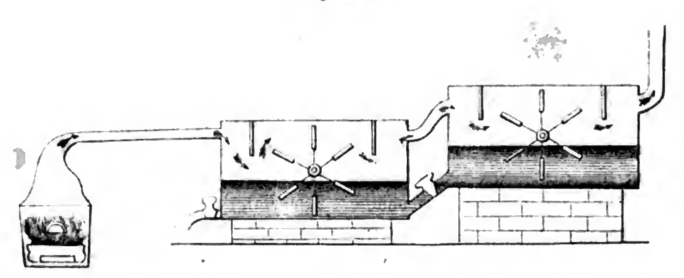
Heeren hat das von Dyar und Hemming (p. 190) angegebene Verfahren der Bereitung von Soda aus Kochsalz und doppelt kohlensaurem Ammoniak einer genauen Prüfung in Bezug auf seine Ausführbarkeit im Großen unterworfen und gefunden, daß sich für Soda ein ziemlich ungünstiges, für zweifach kohlensaures Natron (p. 201) dagegen ein günstiges Resultat erzielt. Der Verfasser trägt dennoch Bedenken, die Fabrikation des letzteren Salzes nach der angegebenen Methode unbedingt zu empfehlen, weil es sehr in Frage steht, ob nicht die gewöhnliche, mit einfachen Apparaten und ohne Brennmaterialverbrauch ausführbare Darstellung durch Behandeln von krystallischem kohlensaurem Natron mit Kohlensäure den Vorzug verdient.

Schwefel.

Unterschwefligsaures Natron (p. 222). E. Kopp hat eine vortheilhafte Methode der Darstellung dieses zu photographischen Zwecken unentbehrlichen und in neuerer Zeit auch in der Kattundruckerei als Mordant angewendeten Salzes bekannt gemacht. Zunächst stellt man unterschwefligsauren Kalk dar, indem man schweflige Säure entweder auf den Kalk, welcher zum Reinigen des Leuchtgases gedient hat, oder auf das bei der Sodafabrikation abfallende basische Schwefelcalcium wirken läßt. Bei Anwendung des letzteren Materials verfährt man folgendermaßen: Man vermischt das basische Schwefelcalcium mit 10 bis 15 Proc. Schwefel in Form eines

feinen Pulvers und läßt diese Mischung mit dem 12- bis 15fachen Gewicht Wasser eine Stunde lang in einem gußeisernen Kessel kochen, wodurch ein Theil des Kalkes in lösliches Schwefelcalcium übergeführt wird. Nach dem

Fig. 218.



Erkalten bringt man die Flüssigkeit mit dem noch ungelösten Rückstand in einen mit einem Rührapparat versehenen Behälter und läßt in demselben schweflige Säure darauf wirken, die durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkies erzeugt wird. Der von dem Verf. angewendete, obenstehend (Fig. 218) abgebildete Apparat bestand aus einem hölzernen Kasten, in welchem ein Schaufelrad sich umdrehte, wodurch eine heftige Bewegung der Flüssigkeit und zugleich ein Ansaugen der schwefligen Säure bewirkt wurde. Letztere strömte oben an dem einen Ende des Kastens in denselben ein. Durch Querwände, welche von dem Deckel des Kastens bis nahe an die Flüssigkeit herunter gingen, wurde das Gas gezwungen, sich nach der Flüssigkeit hin zu bewegen, und durch die Drehung des Schaufelrades wurde bewirkt, daß fortwährend neue Antheile derselben in Tropfen und feinen Strahlen mit der schwefligen Säure in Berührung kamen. Am hinteren Ende des Kastens strömte das Gas in einen zweiten Kasten von derselben Einrichtung, in welchem die letzten Antheile von schwefliger Säure absorbirt wurden; das nicht absorbirte Gas, hauptsächlich aus Stickstoff bestehend, entwich am hinteren Ende des zweiten Kastens in einen Schornstein. Mit dem Einleiten von schwefliger Säure wurde fortgefahren, bis die Flüssigkeit in dem ersten Kasten schwach sauer reagirte. Mittels eines Hahnes wurde sodann dieser Kasten entleert, worauf man den Inhalt des zweiten Kastens in den ersten Kasten abzapfte und den zweiten Kasten mit frischer Masse beschickte. Die aus dem ersten Kasten abgezapfte Flüssigkeit wurde mit etwas basischem Schwefelcalcium neutralisirt und sodann stehen gelassen, damit die Unreinigkeiten sich zu Boden setzten, worauf die klare und farblose Flüssigkeit, eine fast reine Lösung von

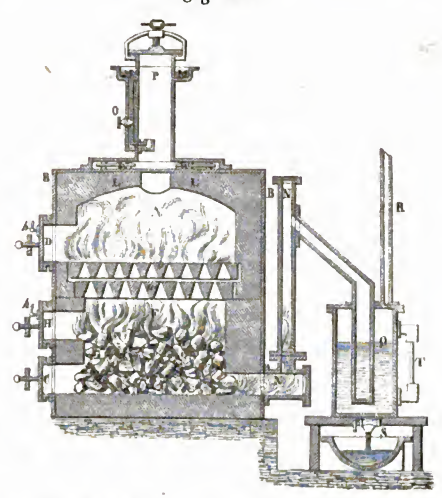
unterschwefligsaurem Kalk, decantirt wurde; diese Flüssigkeit wurde in gelinder Wärme (die Temperatur beim Abdampfen muß um so niedriger gehalten werden, je mehr die Flüssigkeit sich concentrirt) abgedampft und lieferte schöne Krystalle von wasserhaltigem unterschwefligsauren Kalk, welche aus CaO, $S_2 O_2 + 6$ aq. bestehen.

Dieses Salz erleidet unter Umständen selbst in verschlossenen Gefäßen eine Zersetzung, wobei die Krystalle sich in eine gelbliche breiartige Masse verwandeln, die aus Schwefel und schwefligsaurem Kalk besteht; hat die Luft dabei Zutritt, so geht der schwefligsaure Kalk allmälig in schwefelsauren Kalk über. Die Zersetzung in Schwefel und schwefligsauren Kalk tritt auch ein, wenn eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Kalk gekocht wird. Die Zersetzung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nicht immer, der Verf. hat vielmehr sehr häufig Krystalle von unterschwefligsaurem Kalk Monate und selbst Jahre lang ohne irgend besondere Vorsichtsmaßregeln unverändert aufbewahrt. Die Lösung von unterschwefligsaurem Kalk dient, um die übrigen auflöslichen unterschwefligsauren Salze, wie die von Natron, Eisen, Thonerde rc. darzustellen, indem man die entsprechenden schwefelsauren Salze damit vermischt, wobei sich schwefelsaurer Kalk niederschlägt, den man mit einer kleinen Menge Wasser wäscht und auspreßt. Das unterschwefligsaure Natron ist ein sehr beständiges Salz und bildet sehr leicht schöne Krystalle, die aus NaO, $S_2 O_2 + 5$ aq. bestehen. Die Lösung dieses Salzes kann ohne Zersetzung längere Zeit gekocht werden und man kann dasselbe bei 100° C. ohne Veränderung vollständig austrocknen. Das Kilogr. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron kommt in Frankreich nicht über 20 Centimes und in England nur auf etwa 10 Centimes zu stehen.

Schwefelkohlenstoff (zu Seite 251). Galy-Cazalat und Huillard beschrieben einen Apparat zur Fabrikation von Schwefelkohlenstoff, welcher Fig. 219 im Verticaldurchschnitte dargestellt ist. Er besteht aus einem Ofen von cylindrischer oder anderer Form, dessen Wand, aus feuerfesten Steinen hergestellt, unten bei der Feuerung F etwa 4 Zoll stärker ist als oben an der Kammer A. a und b sind Roste von feuerfester Thonmasse, deren Oeffnungen abwechselnd stehen; die Zahl dieser Roste kann nach Bedarf verändert werden. Diesen Theil des Apparates nennen die Patentträger „Caloriphor“, weil er dazu bestimmt ist, gewissermaßen als Wärmereservoir zu dienen. Die Kammer A ist oben durch eine Gewölbe L verschlossen und das Ganze ist mit Eisenblech B eingefaßt. C ist eine Thür für den Zutritt von Luft zu der Feuerung F, die ohne Rost und Aschenfall ist. H ist die Thür zum Einbringen des Brennmaterials. Durch die Thür D werden die Stäbe des Caloriphors in den Ofen gebracht. P ist ein Schornstein, welcher

oben durch einen Deckel geschlossen werden kann. M ist ein den Schornstein ringförmig umgebender Behälter, in welchen der zur Bereitung des Schwefelkohlenstoffs nöthige Schwefel gebracht und in welchem derselbe durch die

Fig. 219.



Hitze des Schornsteins geschmolzen wird. Von diesem Behälter aus geht eine mit einem Hahn O versehene Röhre abwärts und mündet innerhalb des Schornsteins. Mit dem unteren Theile der Feuerung steht das Rohr N in Verbindung, dessen Fortsetzung in das Gefäß Q geht, welches zum Theil mit Wasser gefüllt ist. R ist eine Röhre zum Entweichen der Gase, S ist ein Hahn, um die Flüssigkeit aus dem Gefäß Q ablassen zu können, T ist ein Niveauzeiger. Die Eisenblechbekleidung B des Ofens bewirkt einen luftdichten Verschluß und ebenso können alle Thüren luftdicht verschlossen werden. Bei dem Betriebe des Apparates wird in F Feuer angemacht und die Feuerung durch die Thüre H mit Koks gefüllt, worauf H geschlossen wird, während man die Thüre C und den Deckel auf dem Schornstein P offen läßt. Es tritt nun in F eine lebhafte Verbrennung ein, wodurch das Innere des Ofens und namentlich der Caloriphor erhitzt wird. Durch an den Thüren H und D angebrachte kleine Hähne h, h kann man den Hitzegrad beobachten. Wenn der obere Rost Kirschrothglühhitze erreicht hat, ist eine genügende Hitze vorhanden, um eine große Menge Schwefel zu verdampfen. Die Thür C und der Deckel auf dem Schornstein werden dann geschlossen, während man

den Hahn O öffnet und dadurch bewirkt, daß Schwefel aus dem Behälter M in die Kammer A gelangt, wo er, indem er auf die heißen Roste fällt, sofort in Dampf verwandelt wird. Der so entstandene stark erhitzte Schwefeldampf ist genöthigt, sich nach abwärts zu bewegen, wo er in dem Raum F mit den glühenden Kohlen in Berührung kommt; hierbei findet die chemische Verbindung der beiden Elemente, also die Bildung von Schwefelkohlenstoff, statt. Der Schwefelkohlenstoffdampf entweicht durch das Rohr N und wird in dem in dem Gefäß Q enthaltenen kalten Wasser verdichtet, so daß am Boden dieses Gefäßes flüssiger Schwefelkohlenstoff sich ansammelt. Durch die Röhre R entweicht etwas Schwefelwasserstoffgas. Der in Q angesammelte Schwefelkohlenstoff, den man durch die Röhre S abläßt, wird nachher zur Befreiung von aufgelöstem Schwefel nochmals destillirt. Nachdem man eine gewisse Zeit lang Schwefel in den Ofen hat einfließen lassen und die Hitze desselben sich dabei so weit verringert hat, daß die Bildung von Schwefelkohlenstoff nicht mehr gehörig stattfindet, wird der Hahn O geschlossen, wogegen man die Thüre C und den Deckel des Schornsteins wieder öffnet. In Folge dessen tritt in F wieder eine lebhafte Verbrennung ein, so daß der Caloriphor und das Innere des Ofens wieder den früheren Hitzegrad erhält. Wenn dies erreicht ist, wird die Thüre C und der Schornstein wieder geschlossen, O dagegen geöffnet, worauf die Bildung von Schwefelkohlenstoff aufs Neue wieder stattfindet etc. Die Feuerung wird nach Bedarf von Zeit zu Zeit durch die Thüre H mit Koks und der Behälter M mit Schwefel gespeist.

Druck von Otto Wigand in Leipzig

